

気相からの結晶成長

—原子レベルから熱力学まで—

慶應義塾大学理工学部 齋藤幸夫
名古屋大学理学部 上羽牧夫

§1 気相からの成長

現在の情報化社会ではコンピューターがますます重要になり、半導体集積回路の高速高密度化が要求されている。この時に、良質の半導体結晶を微細に制御して育成する必要があるが、それには原子レベルでの結晶成長機構を理解していなければならない。また、走査トンネル顕微鏡や、いろいろな高分解能の電子顕微鏡により、結晶表面の様子が原子レベルで観察できるようになっている。ここでは、原子レベルの過程に注目しながら、気相からの結晶成長に関する入門的解説を行う^{1,2,3)}。気相成長で身近なものは、空気中の水蒸気が凍ってできた氷の結晶、雪である。また固体基板の上に膜厚を制御しながら均一な分子層を積み上げる分子線エピタキシー(MBE)も気相からの結晶成長である。

さて、物質中の原子は低温ではエネルギーを下げるように規則正しく並んだ結晶相となり、一方高温ではエントロピーを大きくするように配列の乱れた液体や気体の相となる。ある温度 T 、圧力 p で、どの相が実現するのかは、エネルギー E とエントロピー S のバランスを与えるギブスの自由エネルギー G 、または一原子当たりの化学ポテンシャル $\mu = G/N$ 、が最小になる相として決まる。ここで N は原子数である。

ところで、高温で液体または気体だった物質を、急に凝固点以下の温度に冷却したからといって、すぐに全体が結晶に変わるわけではない。高温の相の中に結晶の核ができ、それが成長して大きく育っていく。この結晶成長を駆動しているのは、高温相と結晶相の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$

である。結晶の成長速度 V は $\Delta\mu$ があまり大きくなければ $\Delta\mu$ に比例していると考えられる。ここでは気体相からの結晶成長について、速度 V と $\Delta\mu$ の関係を調べていく。

まず、気体に対しては密度が低いので理想気体の近似が使える。温度 T 、圧力 p で、質量 m の単原子理想気体分子の速度 v の分布は、良く知られているようにマクスウェル分布で与えられる。

$$P(v) dv = (m/2\pi k_B T)^{3/2} \times \exp(-mv^2/2k_B T) dv \quad (1)$$

したがって、 x 方向に垂直な結晶表面に入射する分子数は単位面積当たり毎時間

$$f = \int_0^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty dv_z n v_x P(v) = p / \sqrt{2\pi m k_B T} \quad (2)$$

である。ここで $n = p/k_B T$ は気体中の平均の分子数密度である。

一方、結晶表面から飛び出す分子の数は、結晶と共存する平衡圧力 p_{eq} を持つ気体からの入射頻度 f_{eq} と等しいはずである。温度が一定とすると、気体の圧力 p が p_{eq} より大きくなれば結晶は成長する。分子の大きさを a として、面積 $a^2 = \Omega$ の結晶表面に入射する分子数と離脱するものの差がすべて結晶化に寄与して、結晶が高さ a 厚くなると仮定すれば、成長速度 V は、

$$V = a\Omega (p - p_{eq}) / \sqrt{2\pi m k_B T} = a\Omega (f - f_{eq}) \quad (3)$$

となる。この表式はヘルツ・クヌーセンの式と呼ばれる。

理想気体の化学ポテンシャルは

$$\mu(T, p) = \mu(T, p_0) + k_B T \ln(p/p_0)$$

と書けるので、気相と固相の化学ポテンシャルの差は $\Delta\mu = k_B T \ln(p/p_{eq})$ となる。したがって、ヘルツ・クヌーセンの式(3)は、

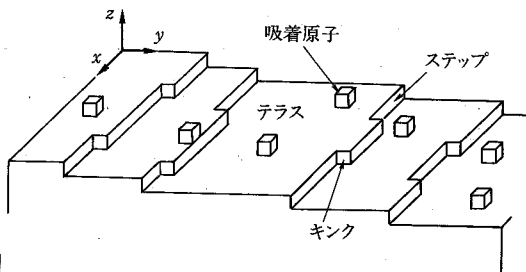
$$V = a\Omega p [1 - \exp(-\Delta\mu/k_B T)] / \sqrt{2\pi m k_B T} \quad (4)$$

となり、 $\Delta\mu$ の小さい所では成長速度が駆動力 $\Delta\mu$ に比例することを表わしている。ただし、式(3)、(4)は入射した気体分子がすぐに結晶に組み込まれるという理想的成長の極限で成り立つものである。

§2 表面における結晶化の位置： キンク

今度はもう少し原子レベルで結晶成長の様子を考えてみよう。まず、分子が結晶化するというのは、分子がどんな状態になったときだろう。

気体の分子が蒸気相から結晶表面に飛び込んでくる場合を考えよう。分子が凝集して結晶を作るときには、分子-分子間には結合ができてエネルギーが下がるが、ここで一本の結合によるエネルギーの下がり方を J としよう。 N 個の分子が結晶を作っており、一個の分子の周りには z 個の分子が配置しているとすれば、全部で $zN/2$ 個の結合ができるので全エネルギーは $-JzN/2$ となる(たとえば単純立方格子結晶なら $z=6$ である)。つまり、分子間結合による一分子当たりのエネルギー減少は $-Jz/2$ である。したがって、蒸気相にあって他の分子と結合を作らず飛び回っていた分子が、 $z/2$ 個の分子と結合して $Jz/2$ だけエネルギーを下げたなら、この分子は結晶となったとみなして良いであろう。このような状態を実現するのはどんな時だろうか。



第1図 結晶表面状のテラス、ステップ、キンク、吸着原子。

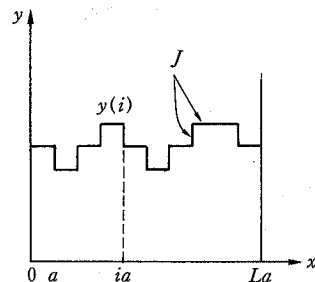
結晶の表面には、平らなテラスと呼ばれる部分と、高さの違うテラスの境界としてのステップと、ステップが曲がって角になったキンクとがある(第1図)。まずテラスに飛び込んだ分子は、その下にある一個の表面分子としか結合できない。この孤立した状態では分子はふらふらと結晶表面をさ迷い歩く。この表面上を動く分子を吸着分子という。吸着分子はやがてステップにぶつかる。しかし、ステップでもまだ分子間結合は $z/2$ 本には足りない。ステップ上にあるキンク位置に来ると、 $z/2$ 本の結合ができ、結晶化したといえる。更にこのキンク位置では分子が結晶化しても、また逆にそこから融け出していっても、キンクは消滅せず、平行移動するだけである。したがって、このキンク位置に次々と分子が固化していって、結晶を大きくすることができる。

§3 ステップの熱平衡論

平らな表面上での結晶成長では、ステップがキンク位置の供給をするが、ステップ上に一体どのぐらいキンクがあるだろうか。今平均として x 軸方向に走るステップを考える。ステップが x 方向に一格子分進むとき、そのまますすぐ進むか、 y 方向に $+1$ または -1 格子分上下して、キンクを作る(第2図)。ステップの所では分子間結合が切れているので、一単位の長さ当たり J のエネルギー上昇がある。系の格子定数を a 、 x 方向の長さを La とすると、全エネルギーは

$$H = JL + J \sum_{i=1}^L |y(i+1) - y(i)| / a$$

と書ける。ただし、 $i=x/a$ は x 方向の格子点の番



第2図 ステップの配置とエネルギー。

号を表わし, $y(i)$ はそこでの y 方向のステップの高さを表わす. 隣り合う高さの差 $n_i = (y(i+1) - y(i))a$ が $-1, 0, +1$ の三つの値しかとれないというモデルを考えよう. 温度 T での分配関数を計算してやると,

$$Z = \left[\sum_{n=-1}^{+1} \exp\left(-\frac{J+J|n|}{k_B T}\right) \right]^L \\ = \exp\left(-\frac{LJ}{k_B T}\right) \left[1 + 2 \exp\left(-\frac{J}{k_B T}\right) \right]^L \quad (5)$$

となる. そこで, 単位長さ当たりのステップ自由エネルギー密度は

$$\beta = -(k_B T/La) \ln Z \\ = a^{-1} \{ J - k_B T \ln [1 + 2 \exp(-J/k_B T)] \} \quad (6)$$

となる. またステップが上下しているキクの位置の平均の密度は

$$\langle |n| \rangle = 2 \exp(-J/k_B T) [1 + 2 \exp(-J/k_B T)]^{-1} \quad (7)$$

と計算され, $T \rightarrow 0$ ではキクの密度はゼロになるが, 有限温度ではキクが必ず有限密度で存在することがわかる. このようにステップには沢山のキクが入っているため, ステップに達した吸着分子はすぐに結晶化できる.

また距離 x 離れた所のステップの高さの揺らぎは

$$G(x) = \langle (y(x) - y(0))^2 \rangle \\ = \left\langle \left(\sum_{i=1}^{x/a} a n_i \right)^2 \right\rangle = a^2 \sum_{i=1}^{x/a} \langle n_i^2 \rangle \\ = a \langle n^2 \rangle x \quad (8)$$

のように距離 x に比例してどんどん大きくなるのがわかる. ただし今のモデルでは $\langle n^2 \rangle = \langle |n| \rangle$ なので, 比例係数の温度依存性は(7)式により決まる. このように, 距離と共に揺らぎが限りなく増大していくとき, この面は「荒れている」と言う. そこでステップは絶対零度以外では必ず荒れていることがわかる.

このようなステップの振舞いはまた, 巨視的には連続体モデルで考えることもできる. 一般にステップ $y = y(x)$ の持つ全自由エネルギーは

$$F_{\text{step}} = \int ds \beta(\theta(s))$$

$$= \int dx \beta(\theta(s)) \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} \quad (9)$$

と書かれる. ここで s はステップに沿って測った弧長であり, ステップ自由エネルギー密度 β が一般的にはステップの向き $\tan \theta = dy/dx$ に依存していることを用いた. β は θ の偶関数のはずだから, 傾きが小さいとき

$$\theta \sim dy/dx, \\ \sqrt{1 + (dy/dx)^2} \sim 1 + \frac{1}{2} (dy/dx)^2,$$

$$\beta(\theta) = \beta(0) + \frac{1}{2} (d^2\beta/d\theta^2) \theta^2$$

と近似でき, ステップの変形の自由エネルギーは

$$F_{\text{step}} \sim \int dx \left[\beta(0) + \frac{1}{2} \bar{\beta} \left(\frac{dy}{dx}\right)^2 \right] \quad (10)$$

のように調和近似される. ここで $\bar{\beta} = \beta + \beta''$ は平均として x 方向に走るステップのスティフネスと呼ばれる. この巨視的表式から, 傾きの揺らぎは $\langle (dy/dx)^2 \rangle = k_B T / \bar{\beta}$ となり, 距離 x 離れた二点での高さの差の相関を調べると,

$$G(x) = \frac{k_B T}{\bar{\beta}} x \quad (11)$$

となることが示せる. 前の微視的計算と比較することにより, ステップのスティフネス $\bar{\beta}$ は隣接する高さの差の揺らぎ $\langle n^2 \rangle$ を用いて

$$\bar{\beta} = \frac{k_B T}{a \langle n^2 \rangle} \quad (12)$$

と書けることがわかる. また, 両端を固定したステップの一点での揺らぎ幅 w は $w^2 = \langle (y(x))^2 \rangle$ と定義されるが, 計算を実行する(平均はアンサンブルと x の両方についてとる)と,

$$w^2 = \frac{k_B T}{6\bar{\beta}} L \quad (13)$$

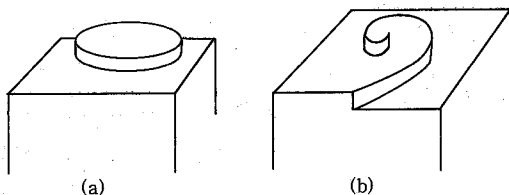
のように, 系の大きさ L に比例して増加することがわかる.

このことを利用して, シリコン(111)面上にあって不純物で両端をピン止めされたステップの揺らぎを, 反射電子顕微鏡により観察して, 1173 K でスティフネスが $\bar{\beta} = 1.1 \times 10^{-10} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1}$ と見積もられた⁴⁾. また多数のステップが並んでいる場合に, ステップ間隔の熱揺らぎを測定してステップ間相互作用の大きさが求められている^{5,4)}.

さて、(6)式で評価したステップ自由エネルギー密度は、 J/k_B 程度の温度の所でゼロになる。つまりステップを作るのにエネルギーが要らなくなるので、表面上にステップがたくさん入る。すると、表面は凸凹した荒れた状態になる。これがラフニング転移である。ラフニング転移は、本当はコストリッツ-サウレス型と呼ばれる複雑な相転移であることがわかっている⁶⁾。ラフニング温度 T_R 以上では結晶表面が荒れているため、キンク位置は表面の至る所に存在しており、気体から飛び込んだ分子はすぐに結晶化できるので、ヘルツクヌーセンの理想的成長則が成り立つと考えられる。ところが T_R 以下では長いステップを作るには、その長さに比例したエネルギーが必要であり、したがって長いステップは熱励起としては存在できず、表面は平らである。では結晶はどうやって成長するのだろうか。

§4 表面拡散によるステップの前進

平らな結晶表面に外から飛び込んできた気体分子は、まず吸着分子として結晶表面上を動き回る。そのとき、たまたま別の吸着分子と出会い、結合を作ればエネルギーが下げられる。更にまた別の吸着分子がやってきて合体すれば、どんどん大きくなる。こうしてできた二次元の島状の結晶核の縁にはステップがあり、そこにはキンク位置がある。したがって、いったん二次元核ができると、そこがキンクを供給して結晶が成長する。このような成長の仕方を二次元核成長という(第3図(a))。ところでステップがあれば必ずエネルギーの損((10)式)があるわけで、二次元核が安定に存在できるためには過飽和度 $\Delta\mu$ によるエネルギー



第3図 (a) 2次元核成長と (b) らせん転位によるスパイラル成長。

ギーの下がり方がステップのエネルギー損より打ち勝っていなければいけない。たとえば半径 R の円板状の核を作ったときの全自由エネルギーは $\Delta G = -\Delta\mu\pi R^2/\Omega + 2\pi\beta R$ で、熱平衡を達成する臨界核半径は $\rho_c = \beta\Omega/\Delta\mu$ で与えられる。熱揺らぎで ρ_c より大きな半径を持つ結晶核ができれば、それはエネルギーの坂を転がるように、大きく広がって行けるわけである。臨界核半径を表わす式は、結晶の異方性を考慮して β を $\bar{\beta}$ に変えて一般化すると、「ステップの曲率半径が R であれば、これと平衡を保つためには

$$\Delta\mu = \bar{\beta}\Omega/R \quad (14)$$

の過飽和が必要である」という風を読むことができる。これはギブストムソン効果と呼ばれて、形態変化の熱力学の基本となる関係である。

一方、結晶の分子配列はいつも完全というわけではなく、時には欠陥が入っている。そのひとつに、分子配列がある面をはさんで一分子分ずれている、らせん転位という一次欠陥がある。らせん転位が結晶表面に顔を出すと、それは表面にステップを生み出す。ただしステップの一端はらせん転位の軸で終わっている(第3図(b))。ステップには沢山のキンクがあるので、表面を動き回る吸着分子がこのステップに出会うと、結晶化して、ステップが前進する。ただし、ステップの一端はらせん転位の軸に固定されているので動けず、この軸に巻き付く形で成長する。すると、ステップはらせん階段のように、尽きることなく伸び続け、ぐるぐるまわりながら結晶成長のためのキンク位置を補給し続ける。このような結晶成長の仕方をスパイラル成長という。

このようにしてステップができれば、キンク位置で吸着分子をどんどん結晶化し、結晶が成長していく。しかし、ステップが前進するためには、まず分子がステップ位置にやってこなければならぬ。分子は周囲の環境相から直接ステップに飛び込むこともあるが、表面に吸着して拡散している間にステップに捕らえられることが重要であろう。そこで吸着分子の表面拡散によるステップ成長を考えよう⁷⁾。

単位時間内に単位面積に蒸気相から飛び込んでくる割合は(2)式の f なので、 Δt 時間内に格子点

(x, y) には $f\Omega\Delta t$ 個の分子が飛び込む ($\Omega = a^2$ は 1 分子当たりの面積). 飛び込んできた分子は下地結晶と結合して吸着分子となり, エネルギーが E_{ad} だけ下がる. 分子は格子振動数 ν 程度の速さで揺れているけれど, そのうちで蒸発する確率は $\exp(-E_{ad}/k_B T)$ 程度であり, 吸着分子として表面に留まっていられる寿命は $\tau = \nu^{-1} \exp(E_{ad}/k_B T)$ となる. 時刻 t に格子点 (x, y) に吸着分子がいる確率を $c(x, y; t)\Omega$ とすると, その吸着分子は寿命 τ で蒸発するので, Δt 内に飛び出していく分子の数は $c(x, y; t)\Omega\Delta t/\tau$ となる. けれど, この寿命の間に吸着原子は結合を組み替えながら隣の吸着位置へと移動できる. そのためのエネルギー障壁を E_{sd} とすれば, 隣の格子点へ移る遷移確率は $w = \nu \exp(-E_{sd}/k_B T)$ である. 位置 (x, y) で時刻 t から $t + \Delta t$ までの間に, 四方の隣から分子がやってくる割合と出ていく割合の差が吸着分子の濃度の時間変化をもたらすので,

$$\begin{aligned} [c(x, y; t + \Delta t) - c(x, y; t)] / \Delta t \\ = f - c(x, y; t) / \tau + w [c(x + a, y; t) \\ + c(x - a, y; t) + c(x, y + a; t) \\ + c(x, y - a; t) - 4c(x, y; t)] \end{aligned}$$

となる. $\Delta t \rightarrow 0$ とし, 格子定数 a が小さいとして右辺を展開し二次の微分までとれば

$$\partial c(x, y; t) / \partial t = D_s \nabla^2 c + f - c / \tau \quad (15)$$

となる. ここで $D_s = w\Omega = \nu\Omega \exp(-E_{sd}/k_B T)$ は表面拡散定数である. つまり, 表面原子濃度は蒸発と入射を考慮した拡散方程式で決定される.

こうして動き回っている吸着分子はステップに達すると, そこに沢山あるキック位置で結晶化する. いま x 軸に沿って走る直線ステップがあったとする. その成長がゆっくりで, 成長速度は吸着分子の拡散速度より充分遅いとしよう. この時, 吸着分子濃度はすばやく緩和するので, ステップが前進する時間スケールでは定常的に分布している (つまり $\partial c / \partial t = 0$) と見て良いであろう. また, ステップは x 軸方向に走っているため, 濃度は y 座標にしか依らない. したがって, 濃度は $D_s d^2 c / dy^2 = (c - c_\infty) / \tau$ という式に従う. ここで $c_\infty = ft$ は $|y| \rightarrow \infty$ での定常的な濃度である. ステップに隣接する所では成長時間内に吸着分子が何度も結晶化したり融けたりしていると見なせれば, その

濃度は平衡濃度 c_{eq}^0 になっている. この境界条件の下で濃度の定常分布を求めると, 結局

$$c(x, y; t) = c_\infty - (c_\infty - c_{eq}^0) \exp(-|y|/x_s)$$

となる. つまり濃度変化は拡散距離 $x_s = \sqrt{D_s \tau}$ 程度の範囲内で生じている.

$y = 0$ にあるステップに前方 ($y > 0$) から入ってくる正味の分子数は単位時間当たり

$$\begin{aligned} w\Omega [c(x, a; t) - c(x, 0; t)] \\ = D_s a (\partial c(x, y) / \partial y)_{y=+0}, \end{aligned}$$

また後方 ($y < 0$) から入ってくる正味の分子数は

$$\begin{aligned} w\Omega [c(x, -a; t) - c(x, 0; t)] \\ = -D_s a (\partial c(x, y) / \partial y)_{y=-0} \end{aligned}$$

である. 流れ込んだ吸着分子はステップ上のキック位置で固化し, ステップは a だけ前進するので, ステップの前進速度が

$$\begin{aligned} v = a [D_s a (\partial c / \partial y)_{+0} - D_s a (\partial c / \partial y)_{-0}] \\ = D_s \Omega [(\partial c / \partial y)_{+0} - (\partial c / \partial y)_{-0}] \quad (16) \end{aligned}$$

となる. c の表式を代入すると, 前進速度が

$$v = (c_\infty - c_{eq}^0) \Omega (2D_s / x_s) = (f - f_{eq}) \Omega \cdot 2x_s \quad (17)$$

となる. ここで $f_{eq} = c_{eq}^0 / \tau$ である. この結果は次のように解釈できる. 単位時間内に長さ a のステップの両側 x_s ずつの領域に飛び込む分子 $f \times 2x_s a$ 個のうち $f_{eq} \times 2x_s a$ 個は飛び去り, 残った分子が固化する. 一分子の固化につきステップが a だけ前進するので, 成長速度は $v = (f \times 2x_s a - f_{eq} \times 2x_s a) \times a$ となり, (17) 式と一致する.

今度は少し傾いた面 (微斜面) を考える. 傾斜角が一定の面ではテラスをはさんでステップ列が等間隔 l で並んでいる. テラスの両端 $y = 0$ および $y = l$ で平衡濃度 c_{eq}^0 となっているという境界条件を考慮すると, 濃度分布は,

$$c(x, y; t) = c_\infty - (c_\infty - c_{eq}^0) \frac{\cosh [(2y - l) / 2x_s]}{\cosh (l / 2x_s)}$$

と求められる. そして, 一本のステップの前進速度は

$$v = (f - f_{eq}) \Omega 2x_s \tanh (l / 2x_s) \quad (18)$$

となる. l が x_s より充分大きければ成長速度は単独ステップの場合 (17) と同じである. しかし l が x_s より小さいと $\tanh (l / 2x_s) \approx l / 2x_s$ と近似できるので, $v \approx (f - f_{eq}) \Omega l$ となる. これはステップ間

の間隔 l が拡散長 x_s より短いために拡散場の重なりが起き、一本のステップに寄与できるのは拡散長 x_s の範囲内ではなく、ステップの間隔 l の範囲内の狭い領域に限られるからである。

§5 スパイラル成長の速度

これでステップの前進速度 v はわかった。今度は過飽和度が与えられたとき、ステップがらせん転位から供給されるというスパイラル成長機構による結晶成長の速度 V を求めよう⁷⁾。スパイラルの中心部ではステップが巻き付いてくるが、そこではステップの曲がりに伴う自由エネルギーの上昇((10)式)が生じる。§4での議論により、中心の半径が ρ_c 以下では熱力学的に不利なので、結晶は融けてしまう。それで中心部の曲率半径は ρ_c に等しくなる。

中心から離れて曲率半径 R を持っている部分での、ステップの法線方向への成長速度は $v(R) = v(1 - \rho_c/R)$ と書ける。この式はギブス-トムソン効果((14)式)を表わしていて、直線ステップ ($R = \infty$) は速度 v で進み、 $R \rightarrow \rho_c$ という臨界核では $v = 0$ 、つまり平衡状態となる。これを解いてステップの形を求めることができる。その結果、ステップは第3図(b)のようならせん階段状になり、ステップ間の距離 l は

$$l \approx 20\rho_c \alpha \frac{\Omega \bar{\beta}}{\Delta\mu} \alpha \frac{\bar{\beta}}{f - f_{eq}} \quad (19)$$

と求められている⁷⁾。ステップの前進速度 v が(18)式で与えられ、時間 l/v の間にステップが一周して結晶面は一段 a だけ高くなるので、面に垂直な方向への結晶の伸びる速度は

$$V = av/l = a\Omega(f - f_{eq})(2x_s/l) \tanh(l/2x_s) \quad (20)$$

となる。

周囲の蒸気圧 p が高いと結晶成長の駆動力 $\Delta\mu$ が大きく、二次元臨界核半径 ρ_c 、したがってステップ間隔 l は小さくなる。この時、 $\tanh(l/2x_s) \approx l/2x_s$ と近似できるので、結晶成長速度は

$$V = a\Omega(f - f_{eq}) \alpha (p - p_{eq})$$

となって、ヘルツ-クヌーセンの式(3)と合致する。ステップが結晶表面に充分密に存在するた

め、キंकも充分あり、したがって荒れた界面に対応する成長速度になったわけである。一方、蒸気圧が低いと l は x_s より長くなり、 $\tanh(l/2x_s) \approx 1$ と近似すれば、

$$V = a\Omega(f - f_{eq}) 2x_s/l \alpha (p - p_{eq})^2$$

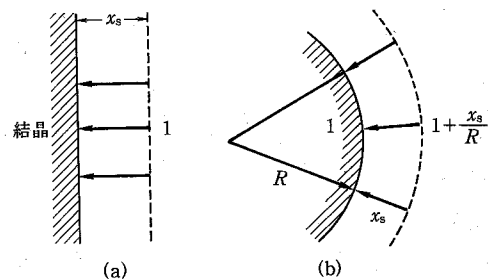
となる。つまり、低過飽和度では成長速度は $(\Delta\mu)^2$ に比例し、高過飽和度では $\Delta\mu$ に比例することになる。

§6 ステップの不安定性：Schwoebel 効果

§4節ではまっすぐなステップに隣接する位置での吸着原子の濃度を平衡値 c_{eq}^0 と仮定した。これはステップの位置で原子が充分頻りに吸着状態と結晶状態の間を変化すると仮定したときに成り立つ。一般にはステップが結晶化により前進するためには、そこでの過飽和度が必要である。ステップの上下のテラスからの結晶化速度は平衡濃度と実際のステップでの濃度の差に比例して決まり、ステップの速度は下段からの流入量と上段からの流入量の和である。

$$v = \Omega K_+(c_+ - c_{eq}) + \Omega K_-(c_- - c_{eq}) \quad (21)$$

ここで \pm は第1図のようにステップの下段(+)または上段(-)側の物理量を意味し、 K_{\pm} は上下のテラスからの結晶化のし易さを表わす。一般にステップの上下は非対称的であり、 K_+ と K_- は異なる。これを Schwoebel 効果という。たとえば、ステップの上段のテラスからステップを乗り越えて結晶化するためには結合の切れた状態を経ねばならないことから、結晶化しにくいと考えられる



第4図 (a) まっすぐなステップと (b) 曲がったステップの周りの吸着原子の流入の様子。

ので、 $K_- < K_+$ とする。その極端な場合は上段テラスからは結晶化せず ($K_- = 0$)、下段テラスとは充分速く原子のやりとりがあって ($K_+ = \infty$) 局所熱平衡 $c_+ = c_{eq}$ が成り立っているときである。このときステップの前進速度は(6)式の半分になる。

ところで、まっすぐと仮定してきたステップの一部が少し飛び出したとする。この突出部分の曲率半径を R とすれば、単位の長さ1のステップに飛び込んでくる原子の数は半径 R から $R + x_s$ の弧の間に挟まれた領域に気相から入射した原子であり、その面積 $x_s + x_s^2/2R$ に比例する(第4図)。まっすぐなステップの場合の x_s と比べ、 $x_s^2/2R$ だけ広くなっている。そこで出張った部分の速度は平らな所より $\delta v_D = \Omega(f - f_{eq})x_s^2/2R$ だけ速くなり、界面の不安定性をもたらす^{9,10}。前節のように上段、下段とも同等に成長に寄与するときは、下段での結晶化の増進は上段での減速と打ち消し合って、不安定性は起きないことになる。

一方、§4のはじめでも述べたように、ステップの変形による自由エネルギーの上昇により、熱平衡を成立させるためには $\Delta\mu$ の増加が必要である。今、吸着分子は希薄で濃度 c の理想溶液と見なせば、化学ポテンシャルは $\Delta\mu = k_B T \ln(c/c_{eq}^0)$ と表わされる。したがって、半径 R の曲がったステップで平衡が達成される濃度 c_{eq} は、ギブストムソン効果(14)式より

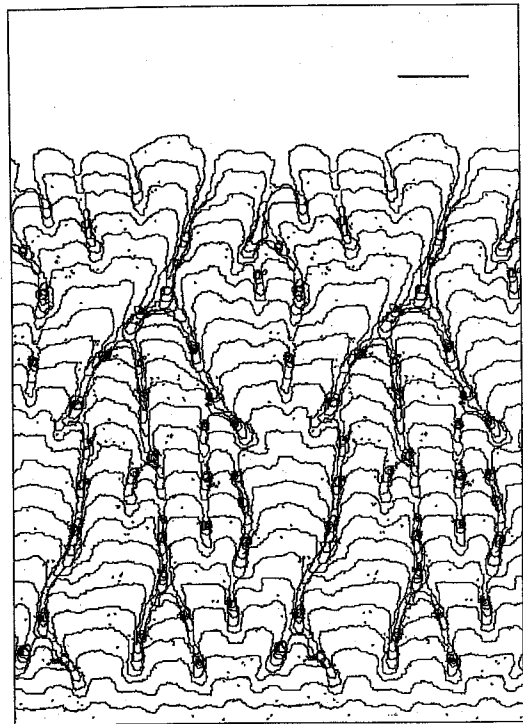
$$c_{eq} = c_{eq}^0 \exp\left(\frac{\Omega\bar{\beta}}{k_B TR}\right) \approx c_{eq}^0 \left(1 + \frac{\Omega\bar{\beta}}{k_B TR}\right) \quad (22)$$

となる。この平衡濃度の上昇は、平衡となるべき気体原子の入射頻度の上昇を必要とするので、出張り部分の成長速度は $\delta v_T = -\Omega x_s (\Omega\bar{\beta}f_{eq}/k_B TR)$ だけ下がる。拡散による不安定化 δv_D と張力による安定化 δv_T の兼ね合いから、まっすぐなステップの形が不安定化するのは臨界値

$$f_c = f_{eq} \left(1 + \frac{2\bar{\beta}\Omega}{k_B TR}\right) \quad (23)$$

以上の入射頻度の時と結論される¹⁰。

このステップの不安定性はその揺らぎにも反映される。ステップが後退するときはその揺らぎ幅 w は平衡状態の時より抑えられ^{11,12}、一方成長中



第5図 拡散による不安定化を起こした1本のステップの時間発展¹⁴。上へ進行している。凹みが左右に移動し、衝突消滅したり、新たに生まれるという時空カオスが見られる。右上の横棒は、線形に最も不安定なモードの波長を表わす。

では揺らぎが増幅される。そして線形理論の範囲内では不安定点で揺らぎが発散することが導かれる¹²。揺らぎが大きくなったとき、非線形効果が重要になるので、不安定点近くで何が起こるか、興味深い問題である¹³。

形態不安定性を起こした後のステップに対するシミュレーションによれば¹⁴、ステップは最も不安定なモードの波数程度の周期を持った、波打った構造をとる(第5図)。ただし、定常的な形態は実現せず、ステップのへこみが左右に移動して衝突消滅し、先端平坦部ではへこみが新たに生じるという時空カオスの振舞いを示す。不安定点 f_c 付近では通減摂動法を用いた計算により、界面の変位 $y(x, t)$ が近似的に蔵本-ツヴァシンスキ(KS)方程式

$$\partial y / \partial t = -\partial^2 y / \partial x^2 - \partial^4 y / \partial x^4 + (\partial y / \partial x)^2 \quad (24)$$

に従うことが導かれる¹⁵⁾。このKS方程式は時空カオスを示すことで知られており、ステップの振舞いが他の形態不安定性と関連して普遍的に理解されそうである。

更に、ステップが多数並んだ微斜面では、ステップ間の相関にも Schwoebel 効果の影響が現れる。成長中のステップでは、一本のステップが前に出るとその前方下段のステップまでの距離が縮まり、ステップの成長に寄与する気体原子の入射できる面積が減るためステップは減速される。したがって、ステップ間隔は一定に保たれようとし、ステップ間隔の揺らぎは少なくなる。一方、後退中のステップが一本遅くなり取り残されたときには全く逆の現象が起きる。下段にあるステップまでの距離が縮まるので、テラスから原子を逃がし難くなり、このステップはますます後退速度が遅くなる。そして遂には下段のステップに追いつかれてパンチしてしまう^{17,14)}。このようなステップのパンチングはこれまでも多くの結晶表面で観測されており、不純物効果として扱われてきた。しかし、超高真空での不純物の無い理想的環境が達成されてくると、このような Schwoebel 効果による純粋系でのパンチングが見られるであろう。また、最近のシリコンの実験では、結晶を通电加熱したとき、結晶のテラス面およびステップの異方性と通电方向に依って、パンチングが起きたり起きなかったりする¹⁸⁾。これは電流による吸着原子の移送流によるものと解釈されている^{19,20)}。

§7 MBE 成長

良質の半導体結晶薄膜を得る必要から、下地結晶(基板)の規則正しい原子配位に沿った、エピタキシーによる結晶成長が盛んに行われている。この中で、分子線エピタキシー(MBE)は超高真空のもとで、広く平坦なテラス面上に分子線を照射し、均質な膜を成長させる方法である²¹⁾。低温での成長であり、過飽和度が大きく、二次元臨界核の大きさ ρ_c は数分子程度の非常に小さなものとなっている。そこで広く平坦なテラス面上の二次元核形成により結晶成長が進行する。ここでもし表面拡散がなければ、あちこちに多数の二次元核

が発生し、界面は無相関となって、荒れてしまうはずである。しかし表面拡散が充分活性化される温度では、拡散距離 x_d が大きく、吸着した分子は新たな核を作らずに既存のステップに吸い込まれるので、成長に効く核の数密度は少なく、一層毎の沿面成長が実現される²³⁾。この時、上段テラスからもステップを越えて結晶化していくことが、多層にわたる成長を抑えるために重要である。一層が完成していないときは表面は荒れているが、一層完成すると表面は平らになるので反射高速電子線回折(RHEED)の散乱強度が一層毎に振動して観測される^{22,23)}。この現象は成長させる膜の枚数を原子レベルで制御するのに用いられている。また、一層が完成する前の二次元核は、拡散場により形態不安定性を起こして、拡散律速凝集体(DLA)²⁴⁾のような乱れた樹枝状の形となる。そのフラクタル次元が、計算機シミュレーションで得られた値と良く一致することも確かめられている²⁵⁾。

【参考文献】

- 1) 大川章哉:「結晶成長」(裳華房, 1977)
- 2) 黒田登志雄:「結晶は生きている」(サイエンス社, 1984); 固体物理 18 (1983) 747, 19 (1984) 145, 274, 682, 20 (1985) 107, 710.
- 3) 斎藤幸夫: in 日本結晶成長学会第一回講習会テキスト「結晶成長の基礎と実際」(1992) p. 21.
- 4) C. Alfonso, J. M. Bermond, J. C. Heyraud and J. J. Métois: Surf. Sci. 262 (1992) 371.
- 5) X. S. Wang, J. L. Goldberg, N. C. Bartelt, T. L. Einstein and E. D. Williams: Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 2430.
- 6) 斎藤幸夫: in 「結晶成長ハンドブック」, 日本結晶成長学会編(共立出版, 1994).
- 7) W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank: Phil. Trans. R. Soc. London, Ser. A243 (1951) 299.
- 8) R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey: J. Appl. Phys. 37 (1969) 3682.
- 9) W. W. Mullins and R. F. Sekerka: J. Appl. Phys. 35 (1964) 444.
- 10) G. S. Bales and A. Zangwill: Phys. Rev. B41 (1990) 5500.
- 11) C. Alfonso, J. C. Heyraud and J. J. Métois: Surf. Sci. Lett. 291 (1993) L745.
- 12) M. Uwaha and Y. Saito: Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 224.
- 13) A. Karma and C. Misbah: Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 3810.
- 14) Y. Saito and M. Uwaha: Phys. Rev. B49 (1994) April 15.
- 15) I. Bena, C. Misbah and A. Valance: Phys. Rev. B47 (1993) 7408.
- 16) B. J6os, T. L. Einstein and N. C. Bartelt: Phys. Rev. B43 (1991) 8153.

- 17) M. Uwaha: Phys. Rev. B46 (1992) 4364.
 18) A. V. Latyshev, A. L. Aseev, A. B. Krasilnikov and S. I. Stein: Surf. Sci. 213 (1989) 157.
 19) S. Stoyanov: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 1.
 20) A. Natori, H. Fujiwara and Y. Yasunaga: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 1164.
 21) 日本結晶成長学会第二回講習会テキスト「エピタキシーのすべて」(1993).
 22) J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Sobson and N. Norton: Appl. Phys. A31 (1983) 1.
 23) T. Irisawa, Y. Arima and T. Kuroda: J. Cryst. Growth 99 (1990) 491.
 24) T. A. Witten and L. M. Sander: Phys. Rev. B27 (1983) 5686.
 25) R. Q. Hwang, J. Schröder, C. Günther and R. J. Behm: Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 3279.

休/憩/室/

UCSB 理論物理学研究所

カリフォルニア州立大学サンタバーバラ分校 (UCSB) 内にある理論物理学研究所 Institute for Theoretical Physics, ITP) の新しい建物が竣工し、それを記念した式典と記念シンポジウムが去る3月18、19日に開かれました。今まで他の学科の建物の1フロアを間借りして、多少窮屈していたのですが(日本の標準からすればこれでも大変豪華でしたが)、海に一番近い一等地にしかも独立した建物ができ、随分広くなりました。新しい建物は初代所長の名を取って、Walter Kohn Hall と呼ばれることになりました。18日午後、建物の前で行われた式典の最後の Kohn 先生の話の最中に雨が降りだし、先生が挨拶を切り上げたり、式典中絶えず近くの空港から飛び立つ軽飛行機の音でスピーチが中断したり(この点は物性研究所と似ています)といろいろでしたが、式

典に先立って行われた建物の設計者(プリンストン大学の先生、M. Graves)の講演と共にカリフォルニアらしい開放的な気持ちの良い行事でした。アメリカではいろいろ景気の悪い話ばかりが耳に入ってきましたが、その中では異色の出来事です。経済上の困難にもめげずに基礎科学を大切にす熟意の表れでしょう。

ITP は数人の専任教授と post doc. の他はすべて visitor で構成されています。3月現在、50余名のメンバーと10名ほどのスタッフがいます。創立当時の活動は余り目立たないものでしたが、折から物性分野での活況をもとに高エネルギー・宇宙の分野の研究者を巻き込み、分野間の壁のない開かれた運営方針に裏打ちされた活動が評価され、多くの人を動かしたのだと思います。ここまで至るには5年任期の

SYMPOSIUM on New Directions in Theoretical in Physics

March 18, 1994:

- 6:00pm No-host Cocktails at UCSB Faculty Club
 7:00pm Symposium Dinner at UCSB Faculty Club
 UC Vice President & Provost Walter Massey as dinner speaker

March 19, 1994:

- 8:00am Symposium Registration
 8:45 J. Langer Welcoming Remarks
 Morning Session chaired by M. P. A. Fisher
 9:00 F. Wilczek "The Present and Future of Quantum Field Theory"
 10:00 Break
 10:15 B. Halperin "Quantum Hall Effects: Past, Present and Future"
 11:15 J. Gollub "Turbulence as Problem in Physics"
 12:30pm Lunch in ITP Center Courtyard
 Afternoon Session chaired by J. Polchinski
 2:00 K. Thorne "Relativity: Past, Present and Future"
 3:00 P. Steinhardt "The Origin of Large-Scale Structure in the Universe"