

原子ステップのダイナミクス

上羽 牧夫

名古屋大学理学部助教授

はじめに

ここで紹介する研究は、司会を務められている慶応大学理工学部の齋藤幸夫先生との共同研究の成果として生まれたものです。

さて、結晶の種は条件がそろえば成長を始めますが、このとき成長の仕方が違う2種類の結晶面を区別することができます。ひとつは「ファセット」と呼ばれる平らな面で、原子レベルでも平らな結晶面からできています。このファセットの上には1原子層の段差(ステップ)ができ、このステップには折れ曲がり(キンク)があります。もうひとつは、「荒れた面」と呼ばれ、原子レベルで見ると凸凹がたくさんあり、多くの原子面にわたって面が揺らいています。荒れた面はマクロにみると、結晶の上で滑らかな曲面となって現れます。荒れた面では結晶のいたるところで原子の着脱が起こって成長や融解が進みますが、ファセットやその周りのわずかに傾いた面(微斜面)では、ステップの部分で原子の着脱が起こり、ステップの前進によって結晶が成長していきます(層成長、沿面成長)。したがって、われわれがよく目にするファセットのある結晶の成長を理解するためには、ステップの運動を理解することが重要です。ここでは、半導体技術の核心をなすシリコンの結晶成長を念頭において、気相から成長する結晶表面でのステップの運動、特に熱揺らぎについての最近の研究の成果を紹介することにします。

温度による結晶表面の変化

私も理論家には本物の結晶は難しくて扱えないため、モデルを使うようにしていますが、もっともよく使われるのが、角砂糖やサイコロなどを積みあげて結晶とみなしたモデルです。そのようなモデルでの計算機シミュレーションを図1に示します。低温域では結晶表面は滑らかでほとんど平らですが、温度が高くなるとともに、熱的な揺らぎによって表面上に余計な原子が吸着したり穴があいたりして凸凹になります。温度が高くなると熱的な揺らぎが頻繁になり、結晶表面はたいへん荒れてしまいます。

低温での滑らかな面と、高温での荒れた面の違いは、一種の相転移で、ある温度を境にして滑らかな面から荒れた面に移行することがわかっています。しかし、このような現象はコンピュータのうえではともかく、実際の結晶上ではなかなか直接観察できません。それが結晶の形にどのように反映するかを図2に示します。これは大きさ5~10 μm の塩化ナトリウム(食塩)の微結晶で、左側はきれいなサイコロ状をしています。温度をわずかにあげると角が丸くなっていきますが、まだ平らな面も残っています。このような結晶面の平らな面を、ファセットと呼んでいます。それをつないでいる丸い面が、原子レベルでの荒れた面に対応しています。さらに温度をあげていくと、滑らかな

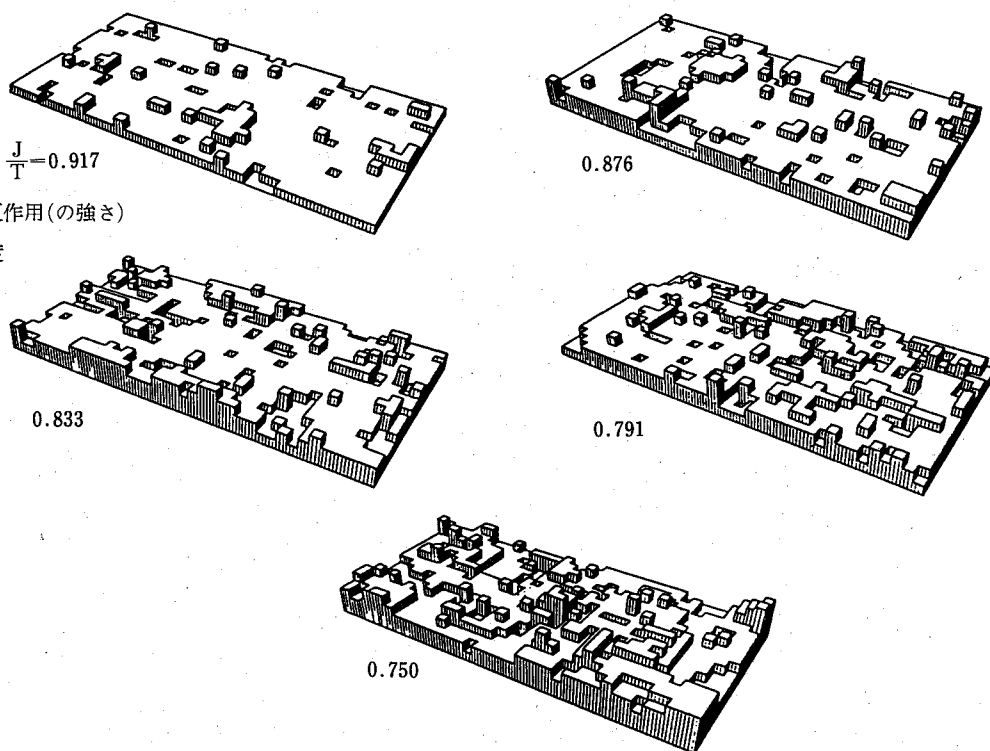


図1 低温での滑らかな面と高温での荒れた面。H.J.Leamy, G.H.Gilmer and K.A.Jackson, Surface of Materials vol. 1, 121 (1975) による。

面もいずれは荒れて丸くなります。実際には、丸くなる前に結晶が融解することが多いため、必ずしもフアセットが完全に消えてしまうとはかぎりません。とにかく結晶表面では成長の仕方が違う2種類の面を区別することができます。

気相からの結晶成長

次に、温度が比較的低いとき、つまり平らな面が形成されているときの結晶成長について考えみます。その場合、わかりやすいように、気相から結晶表面に原子が降ってきて成長する状況を考えることにします(図3)。

気相から降ってきた原子が結晶表面に吸着するだけで結晶が成長するわけではありません。熱運動のために、付着した原子もいずれは飛びだしてしまうからです。結晶が成長するときは、結晶表面に吸着した原子が表面上を拡散してステップやキンクに達し、そこで固体となります。つまり、

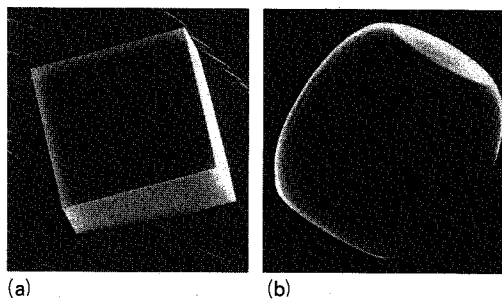


図2 食塩(NaCl)結晶の平衡形。(a)620°Cと(b)710°C。
J. C. Heyraud and J. J. Mètois, J. Cryst. Growth 84,503 (1987) による。

結晶表面が荒れた状態では原子が降ってくれば結晶は成長できますが、滑らかな面では吸着した原子がステップの位置まで拡散して初めて結晶が成長することになります。それにより、ステップが横に移動し、結果として結晶が縦方向に成長します。それを層状成長といいます。ですから、結晶

成長を考えるうえでステップがどのような運動をするかが重要になります。

結晶表面でのステップの動き

現実の結晶中では、図4の左に示すように、原子面が1カ所でずれた、らせん転位がよくみられます。このような欠陥があると、ステップが1段できることになり、降ってきた原子がこのステップにくっついてステップが前進し、結晶が1層1層積みあがっていきながら成長するようになります。この欠陥の位置は結晶中に固定されているため、ステップだけが動くわけです。そして、端を止められたステップが前へ前へ進んでいくので渦巻ができます。らせん転位によって成長した結晶表面をみると、渦巻模様がよくみられます。図4

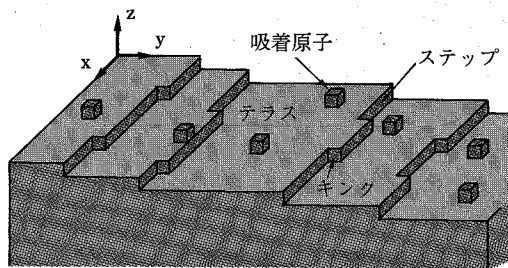


図3 微斜面の様子

の右は、パラフィンの単結晶上のステップの模様を電子顕微鏡で撮ったもので、中央のらせん転位の周りをステップがぐるぐる回っているのがわかります。

食塩でのステップ・パターンを図5に示します。これは、成長させた結晶ではなく、昇華させて小さくなった結晶のステップ・パターンですが、渦巻パターンが多数みられ、その中心にらせん転位がみられます。らせん転位をステップが巻き込みながら前進することにより、傾斜のとても小さなピラミッドがつけられ、結晶が手前のほうに成長します。この写真は昇華なのでほんとうはとても浅い穴がたくさん掘れているところです。こうしたことは以前からよくわかっていました。

最近、結晶表面の観察手段がいろいろと発達しましたが、図6は、走査トンネル顕微鏡(STM)で観察した、半導体材料としてもっともよく使われているシリコン(Si)表面です。結晶表面の原子配置が模様として観察され、その図で何本か筋が走っているようにみえるものが原子レベルでのステップです。図6の下もシリコン表面のSTM像で、1段のステップと原子層3段分のステップがあります。このように原子レベルでステップが観察できるようになったことから、ステップが原子レベル

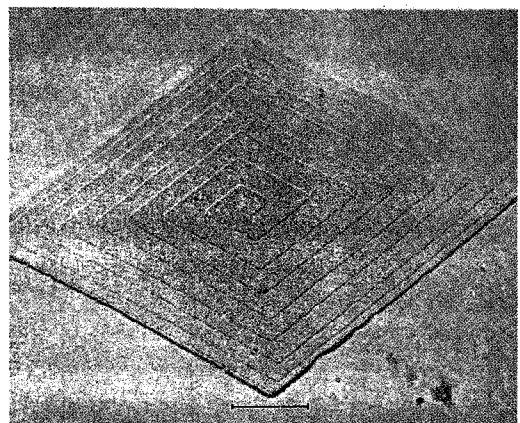
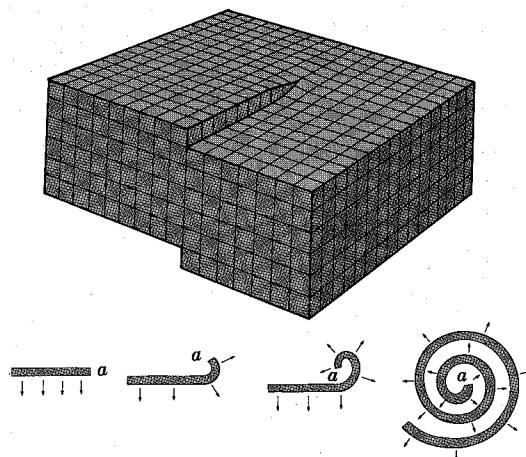


図4 左：らせん転位によって結晶表面でできるステップ、右：パラフィンの渦巻ステップによる成長。

左：F.C.Frank による。右：H.F.Kay と B.J.Appelbe の電子顕微鏡写真、Dawson and Vand, Proc Roy. Soc. (London) A206,555(1951)による。『山下次郎 他訳、キッテル 固体物理学入門』(丸善)より抜粋。

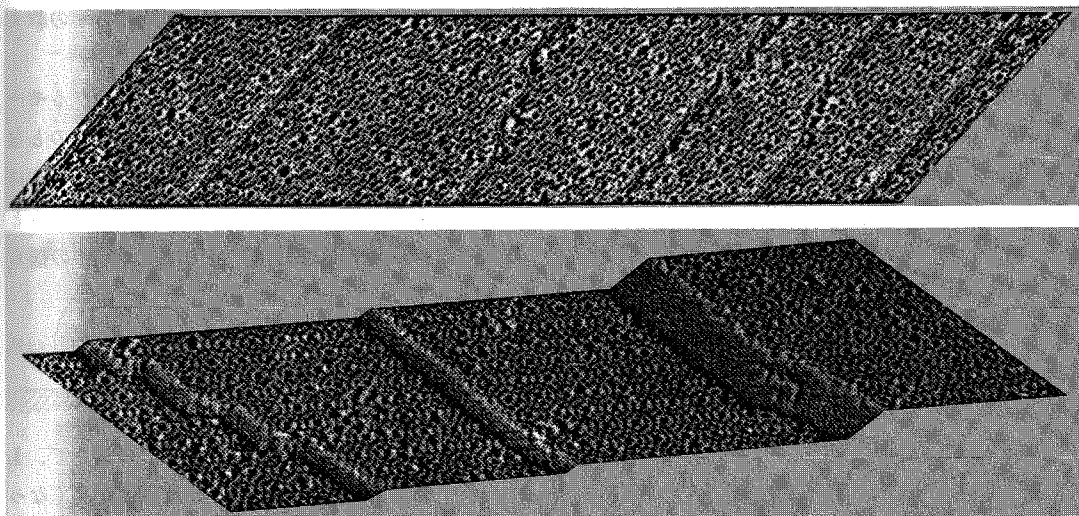


図6 走査トンネル顕微鏡(STM)でみたシリコンの表面。E.D.Williams and N.C.Bartelt, Surface Disordering: Growth, Roughening and Phase Transitions, 103(1992)による。

でどのように運動をしているのかいろいろと興味がわいてきます。

図7もシリコン(001)面(これは面の方位が z 軸に垂直なことを表す符牒です)でのSTM像で、その図から2種類のステップが観察されます。ひとつはわりとまっすぐで、もうひとつはがたがたしています。この像ではキンクも確認することができます。ステップはキンクがないほうがエネルギー的には得なので、低温ではほとんどまっすぐです。高温になるとキンクがふえてステップは荒れてきます。このような結晶の表面を電子顕微鏡

でみると、ステップは波が揺れるようにふらふら動いていることがわかります。

ステップの揺らぎ

最初のテーマは、ステップの熱運動による揺らぎがどうなるかという理論的な話です。

熱によるステップの揺らぎは、熱平衡状態では微小なゴム紐の熱運動と同じようなものです(図8)。ゴム紐を引っ張るとまっすぐになるように思えま



図5 昇華によってできた食塩結晶のステップのパターン。H.Bethge, Kinetics of Ordering and Growth at Surfaces, 125(1990)による。



図7 シリコン(001)面に現れた2種類のステップ(STM像)。Swartzentruber ほか, Phys. Rev. Lett. 65, 1913(1990)による。

すが、実は細く弱いゴム紐では両端を固定すると、ふらふらと揺れます。それは、外から気体分子がぶつかったり、ゴム紐自体が熱運動しているためです。弦をはねると弦が振動して、いろいろなモードの定常波が生じます。統計力学から、そのひとつのモード当たり $k_B T/2$ のエネルギーを有していることが明らかにされています。ちなみに、 T は絶対温度、 k_B はボルツマン定数で、温度に比例したエネルギーがひとつのモード当たり平等にわけ

• ステップはゴム紐と同じ

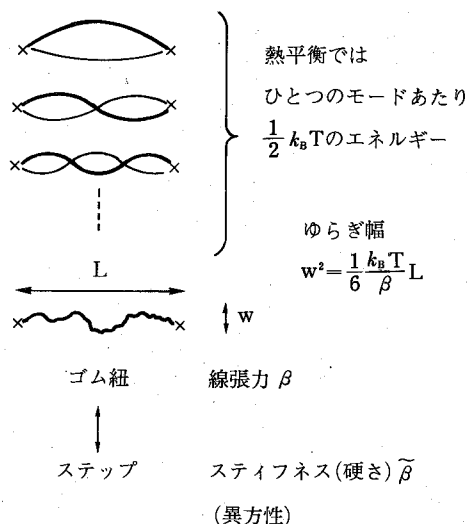


図8 張られたゴム紐のゆらぎとステップのゆらぎ

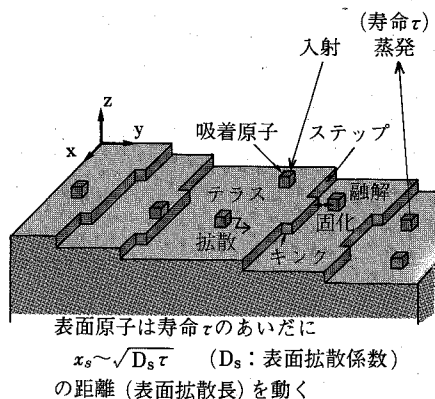


図9 気体から原子をとりこんで成長する結晶表面のモデル

与えられているわけです。それが統計力学の教えるところですよ。

実際の紐の揺らぎは、このようなあらゆるモードの揺らぎをすべて足しあわせたようなものとなります。先ほどのステップの揺らぎもこのように理解できます。そこで、ステップが揺れているときの揺れ幅 w に注目することになります。その揺らぎ幅 w は

$$w^2 = \frac{k_B T}{6 \beta} L$$

で与えられます。 L は端から端までの長さで、 L が長くなると揺らぎも大きくなり、温度が高くなっても大きくなります。また、 β はゴム紐の張力ですが、強く張ったゴム紐はあまり揺れず、弱く張るとたくさん揺れます。このように、揺らぎの幅は張力と温度によってきまっています。

ステップの揺らぎについても同様の関係を示すことができますが、ステップの場合、紐を張っているわけではないため、ステップが結晶の向きに対してどちら向きに走っているか、その方向によってエネルギーが違うことになります。その結果、ステップの場合、ゴム紐の張力とは違い、張力に相当する力としてスティフネス(硬さ)という方向に依存する量が重要になります。このスティフネスと温度がステップの揺らぎの大きさをきめています。

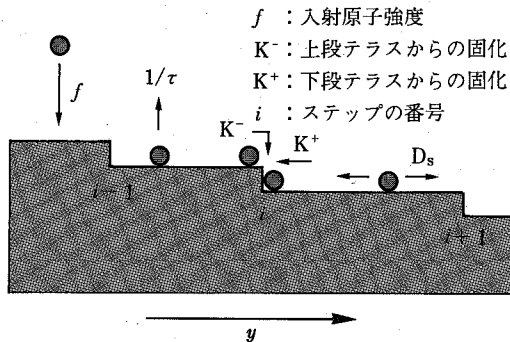


図10 ステップの上段と下段からの原子とりこみの違い(シュウェーベル効果)。M.Sato and M.Uwaha, Phys. Rev. B51, 11172 (1995) による。

【ステップを安定化する力、不安定化する力】

- 安定化する力、スティフネス(線張力) $\tilde{\beta}$
- もうひとつの力

表面拡散場+シュウェーベル効果

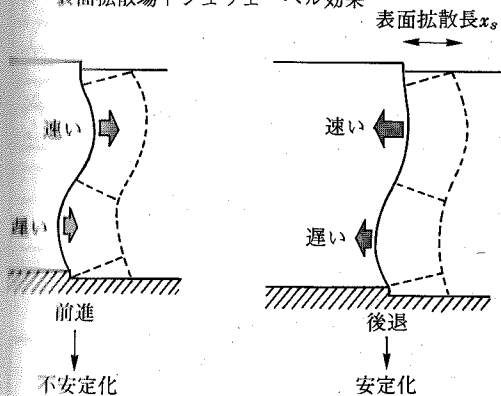


図11 表面拡散によって成長するステップに働くもうひとつの力

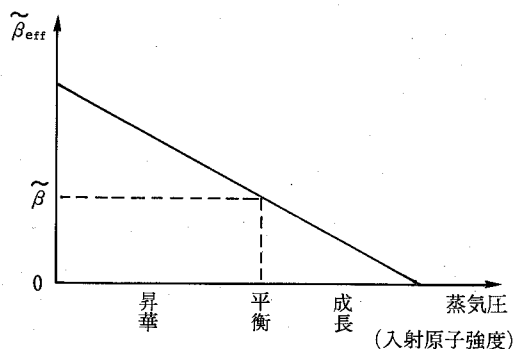
非平衡状態でのステップの揺らぎ

ここで、ステップの揺らぎがゴム紐とまったく同じならば研究する必要はありません。私どもが対象としている成長する結晶のステップの揺らぎは非平衡状態であり、平衡状態の結晶での揺らぎとは異なっています。平衡状態の揺らぎは紐を張っておいたままで、ステップであれば前進も後退もしていない平均として同じ位置に止まっているような揺らぎです。ここでは、結晶が成長してステップが前進または後退している非平衡状態での揺らぎについて考えてみます。

シリコン表面の原子ステップを電子顕微鏡でビデオ撮影すると、ステップがふらふら動いている様子が観察できます。しかも、平衡状態で揺れているステップは、結晶が融解すると滑らかになって動いていくようにみえます。なぜ、そのようなことが起こるのかを考えたことが、この研究を始めたきっかけとなりました。

本物の結晶をそのまま扱うのではなく、ある程度、理論的に扱うために、私どもは図9に示すようなモデルを考えてみました。原子は気相からある一定の割合で結晶表面に吸着し、その際に、蒸気圧を高くすれば気体から降ってくる原子は多く

有効スティフネスの変化



ステップのゆらぎ幅 w

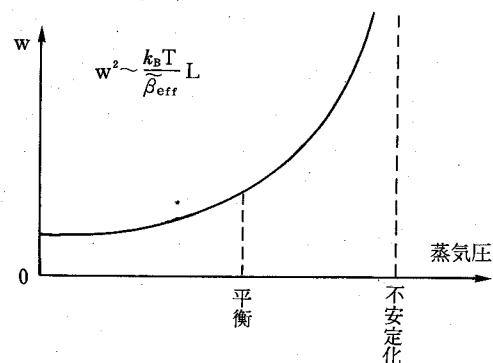


図12 上：蒸気圧による有効スティフネスの変化、
下：蒸気圧によるステップのゆらぎ幅の変化

なります。吸着した原子は表面上をランダムに拡散しますが、ある時間経過すると、ときには高いエネルギーをえてはじきだされてしまいます。この吸着と昇華のバランスで表面原子の数がまります。気体から降る原子が多ければ、結晶表面上に多数の原子が吸着することになり、それをステップは吸い込んで前進しますし、少なければ、逆にステップから原子が外れてステップは後退していきます。その釣りあったところが平衡蒸気圧となります。

ここで重要なことは、表面上に原子がいる寿命 τ の平方根に比例する表面拡散長の範囲を、原子は拡散できるということです。その範囲にステップがあると、原子はステップに吸着し、ステップが前進します。

もうひとつ重要なことは、降ってきた原子がステップで結晶化するとき、ステップの下段側と上

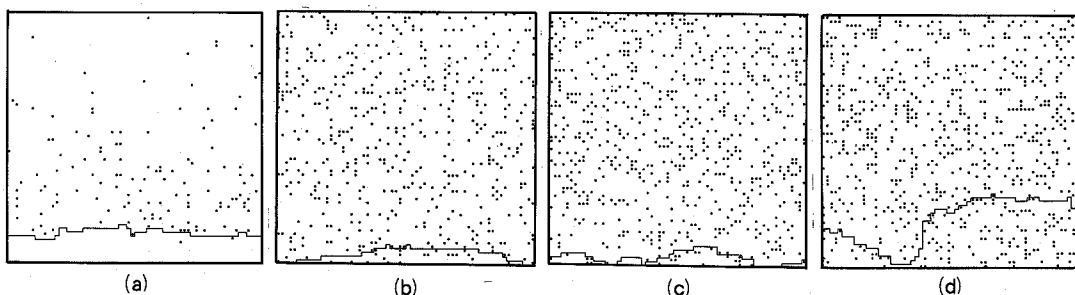


図13 1本のステップと表面原子。M.Uwaha and Y.Saito, Surf. Sci. 283,366(1993)による。

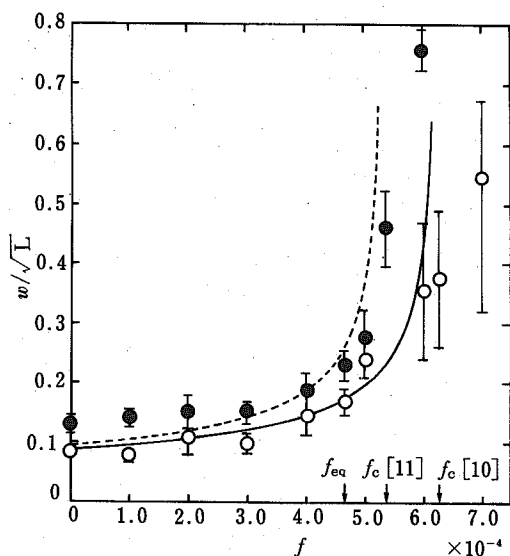
段側で原子の固化(結晶化)しやすさに差があるということ(図10)。下段側からステップにきた原子のほうが一般的には結晶にとりこまれやすく、また結晶が昇華するときも下段側に放出されやすくなっています。この効果をシュウエーベル効果と呼んでいますが、この効果によってさまざまな

興味深い現象が起こります。

ステップを安定化する力

話を簡単にするために図11に示すような極端なモデルを考えてみます。このモデルでは、ステップは下段側としか原子のやりとりをしないものとします。ステップが揺らいだときに問題になるのが、ステップを曲がった状態からまっすぐに戻そうとする力です。平衡状態ではステップのステイフネスが常に働いています。この力は、曲がったステップをまっすぐに戻そうとしますが、結晶が成長してステップが運動しているときにはもうひとつの力が働きます。

図11の左は、ステップが右側に前進している様子を描いていますが、表面拡散長の間に降ってきた原子はステップにたどり着き、それより遠くに降った原子はステップに到達する前にまた飛びだしてしまいます。そのため、ステップは表面拡散長ほどの距離に降った原子をかき集めて前進することになります。そのような状況のもとでステップが曲がると、てっぱった部分は縄張りを広げ、遅れたほうの縄張りは狭くなります。速い部分が多くのかき集めることができるようになるため、前に飛びだした部分は速く前進し、遅れた部分の前進速度は遅くなります。その結果、速い部分はますます前へ飛びだし、遅い部分は後退します。ですから、これはまっすぐなステップを不安定にするような力となります。先ほどのステップをまっすぐにするような張力とは、逆の力が実効的に働いていることになります。



- [11] 方向のステップ, 256×64の大きさの系でのシミュレーションの結果
- [10] 方向のステップ, 256×64の大きさの系でのシミュレーションの結果
- [11] 方向のステップ, 理論値
- [10] 方向のステップ, 理論値

図14 入射原子強度の変化によるステップゆらぎの大きさの変化(シミュレーション)。上羽牧夫, 斎藤幸夫., 日本物理学会誌 第49巻(1994) 第8号 p.636 図4による。

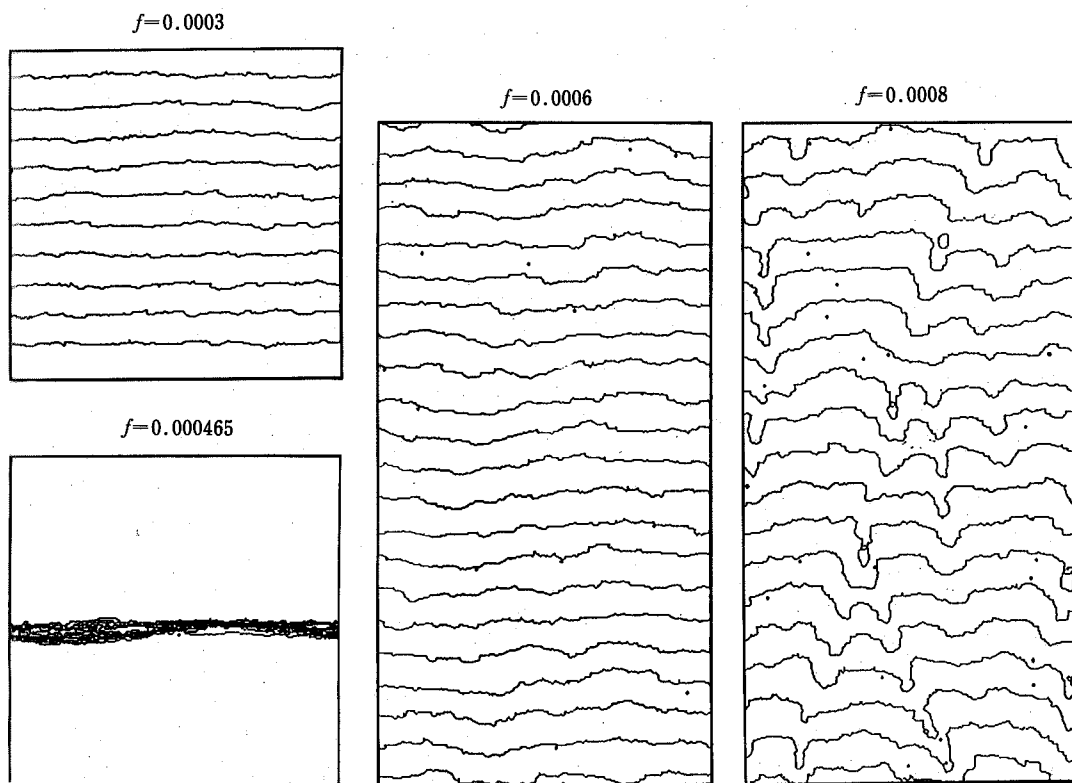


図15 ステップ位置の刻々の変化。左上：昇華で後退するステップ、左下：平衡で動かないステップ、中央：成長で前進するステップ、右：成長が速くて不安定化したステップ。M.Sato and M.Uwaha, Phys. Rev. B51, 11172 (1995)による。

図11の右は、逆に結晶が昇華している場合です。ステップからはずれてた原子は、表面拡散長ほどの間の表面をうろついて上に飛びだしていきます。したがって、先ほどと同様、でっぱった部分が広い縄張りをもっているの、そこから多くの原子を逃がすことができます。ステップのでっぱった部分は、ステップが後退しているときには後退が遅れていますが、速く原子を逃がすことができるので、追いつくことができます。一方、へこんだ部分は縄張りが狭いので、ステップの後退速度は遅れます。このようにして、ステップはまっすぐに戻ろうとします。

まとめると、ステップに働いているもうひとつの力とは、結晶が成長しステップが前進しているときにはステップを不安定化する方向に働き、結晶が昇華してステップが後退しているときにはス

テップを安定化する方向に働くものです。

揺らぎの異常とステップの不安定化

このことを考慮にいれ、ステップをまっすぐにしようとするスティフネスの効果を考えてみます。図12の上は、有効スティフネスの大きさを表したグラフで、横軸は降ってくる原子の強度、つまり蒸気圧です。ステップが後退しているときには、まっすぐにしようとする力が強くなり、逆に蒸気圧が高く結晶が成長しているときには、まっすぐにしようとする力が弱くなることから、それに対応してスティフネスは図12のように変化します。

ここでは理論は省略しますが、図8のなかのステップの揺らぎ幅の式と同じような式が成り立ち、揺らぎ幅はステップのスティフネスで温度を割ったものに比例します。これをグラフで表すと図12

の下ようになります。ですから、平衡状態よりもステップが昇華しているときのほうが揺らぎが小さくなり、ステップが成長しているときには大きくなります。そして、ある成長速度を越すと揺らぎが異常に増大し、ステップが不安定になります。この点が重要です。ここまでが理論的なことです。

蒸気圧の上昇とステップの動き

以上のことをモンテカルロ・シミュレーションで再現した結果を次に紹介します。図13aはステップから原子がはずれ、ステップが後退している昇華中の様子を結晶上方からながめたもので、図中の線がステップを、点が表面の原子を表しています。蒸気圧が低い場合、原子が昇華します。bが平衡状態です。cはたくさんの原子が降ってきて表面原子の濃度が高くなり、原子を吸い込んでステップが成長している様子です。dはさらに原子がたくさん降ってきてステップが不安定になった様子を示しています。前述のように、平衡状態に較べて昇華しているステップはまっすぐで、成長しているステップは揺れが大きいことがこのシミュレーションからわかります。

たくさんのシミュレーションを行って統計をとつ

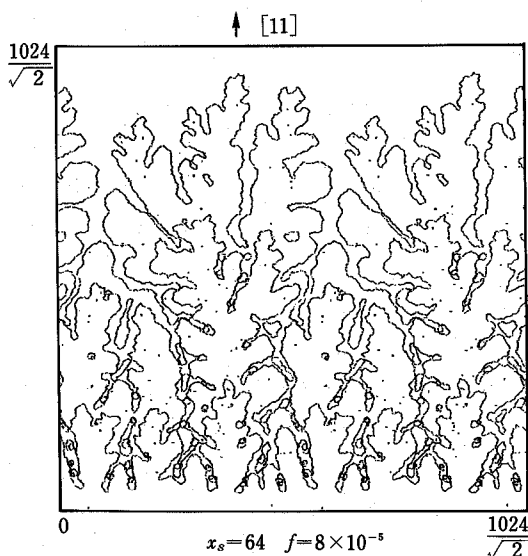


図16 高過飽和で不安定化したステップ

たデータを図14に示します。曲線が理論から予想される揺らぎの大きさを、丸印がモンテカルロ・シミュレーションからえられたステップの揺らぎ幅を表しています。ステップの揺らぎ幅は結晶が成長するときには大きく、不安定化の始まる点(臨界点)の近くで急増します。

図15は1本のステップの刻々の位置を描いたものです。図15の左下は、平衡状態でふらふら揺れています。平均位置はほとんど動かず、図は重なってしまっています。図15の左上は、上にあったステップが昇華によって後退している様子です。時間の経過とともにステップがどんどん後退していることがわかります。このステップは、比較的滑らかです。

図15の中央は下から上へ前進しているステップです。左上の図と較べて揺れが大きくなっています。これが不安定化を起こすと、滑らかだったステップに深い溝ができるようになります(図15右)。

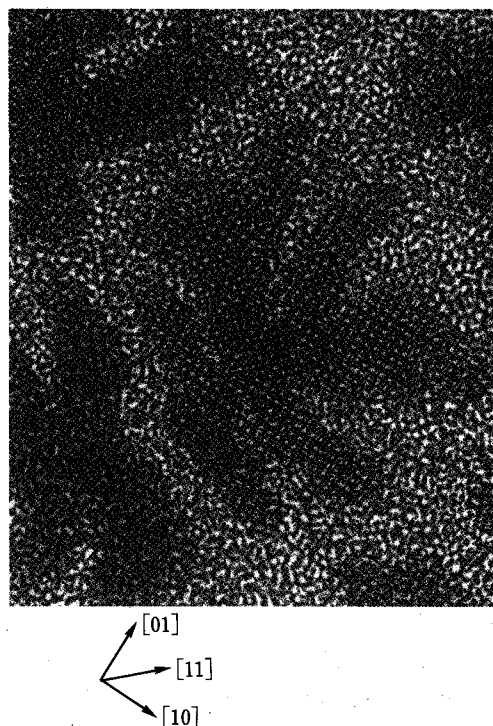


図17 300°Cの塩化カリウム結晶上で成長したタングステンの薄膜結晶。有田正志、西田功(名古屋大学)による。

このような不安定化がさらに進むと、図16のようになります。それは過飽和度が高い場合のシミュレーション例です。このモデルはかなり極端なものなので実際にステップがそのような格好をとるかどうかわかりません。むしろ別な場合にみられるこれと似たような例を図17に示します。黒い部分が塩化カリウムの上に蒸着した2次元のタンゲステン薄膜の結晶パターンで、白い点が結晶の格子像です。図16と似たようなパターンが過飽和度が高い蒸着薄膜の結晶などでよく観察されます。

微斜面でのステップ列の運動

今度は微斜面でのステップ列の運動を考えてみます。図18のように蒸気圧の上昇によってやはり不安定化が起こりますが、不安定化の起こる前は、むしろステップがそろっていることがわかります。1本の揺らぎが大きくなろうとするのですが、隣のステップとの原子のとりあいがあるため隣りとの間隔はむしろそろってしまうのです。逆に、蒸気圧がさがって昇華が起こっている状態では、ステップは滑らかになるにもかかわらず、図にみられるような隣りのステップとの合体が起きます。

これはバンチングと呼ばれる現象で、これまでは不純物や加熱のための電流によって起こるとされていましたが、シュウエーベル効果があれば拡散だけでも微斜面の形態の不安定化がもたらされることが明らかになっています。不安定化が起こると、この系の非線形性のために非常に多様な発展を示すことが判明し、現在その研究が進展しています。

おわりに

私どもは、気相から成長する結晶表面のステップの運動を調べてきましたが、表面拡散場のなかで、揺らぎが普通の熱平衡とは違った異常な振舞いをするのがわかりました。そして、2種類の不安定化が起こります。結晶が成長しているとき1本のステップが不安定になり、興味深いいろいろなパターンがでてくるのがわかりました。そのなかで、結晶の異方性が及ぼす影響についても研究してきました。

私どもが行ったことは、理論と、実際にそれを検証するためのシミュレーションです。ここでは実用的、技術的な意義については触れることがで

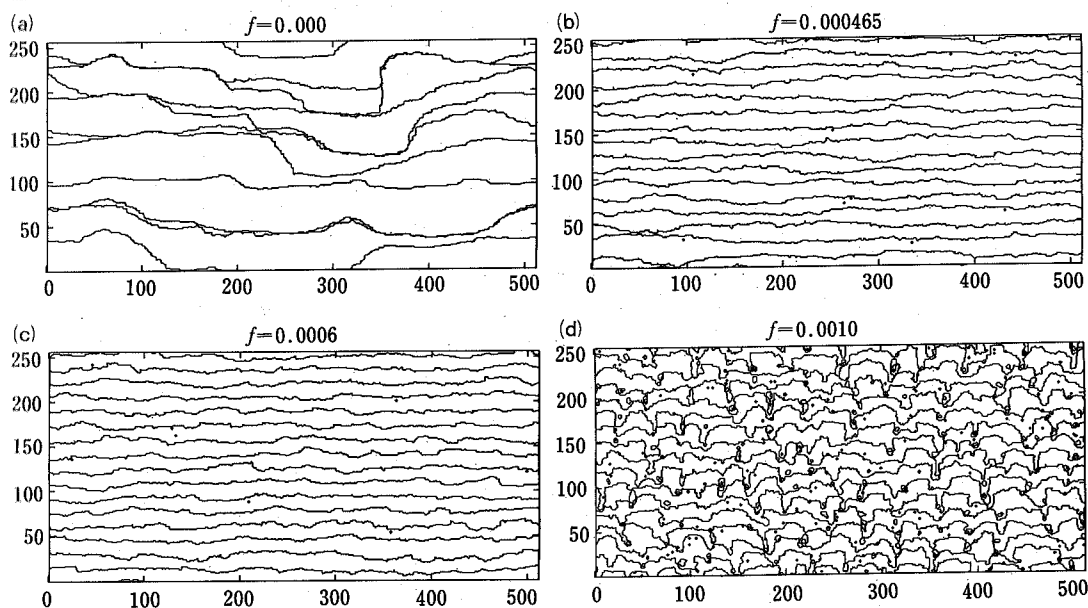


図18 微斜面でのたくさんならんだステップの様子。Y.Saito and M.Uwaha, Phys. Rev. B49, 10677 (1994) による。

きませんでした。昔は、理論があり、実験があって、実用的な問題がありました。しかし、最近はシミュレーションが大きな役割を演じています。いくら単純化したモデルでも理論だけでは分析しきれない点も多く、これをシミュレーションが補ってくれます。また、複雑な系の場合には計算機シミュレーションが理論的なモデルと実験を直接つないでいます。物事がわかるというのは理論的にわかるということでしょうが、やはり「やってみて納得」ということもあり、このために実験だけ

でなくシミュレーションが加わったのが現代科学の新しい特徴です。

この研究の実用的な面までは正直いつてなにも考えていませんが、どのような状況のもとでステップや結晶表面が不安定になるかが理解できれば、それを制御して安定な形のよい結晶をつくることもできるでしょう。もっと積極的に、不安定になったパターンを使って結晶表面の形や性質を制御することは私どもの夢です。

Q&A

■ Q ■

シリコンの(001)面のステップで荒れているのと、荒れていないのが交互にみられました。どうしてですか。

● A ●

シリコンの(001)面では、表面のダイマーの向きが違う2つの同等でない面があり、どちらが上段側にくるかによって2種類の違うステップができます。なぜ片方が凸凹で、片方がまっすぐかという、片方のステップはスティフネスが大きいので、同じ温度でもまっすぐになっていて、もうひとつのステップはスティフネスが小さいので、たくさん揺れているということです。2つのステップでキンクのできやすさが違うといっても同じことです。

■ Q ■

結晶成長で、表面の荒さが回復して平らになることをよく経験します。お話では、蒸発でステップが平らになり、成長中は

荒れてくるとのことですが、なんとなく私の経験と反する気がするのですが、いかがでしょう。

● A ●

1本1本のステップは成長すると荒れます。しかし、ステップをならべた面としてみると、実は逆に、1本1本のステップは、成長時には面としてはむしろそろってきます。逆に、結晶が昇華しているときには面全体としては凸凹になります。図18はシミュレーションの結果ですが、図15と違い、たくさんならべたステップがどうなっているか、というスナップショットです。図18の右上bが平衡状態で、左下cが成長しているときです。成長しているときは、平衡状態のときよりもステップの間隔はそろってきます。ところが、成長速度が速くなると不安定化が起り、ぐじゃぐじゃになります。ただし、ステップの間隔はそれほど動いていません。とこ

ろが、蒸気圧をさげてステップを後退させると、バンチングという現象が起り、ステップが束になってしまうので、結晶面としての凸凹はむしろ大きくなります。これは単純化したモデルなので、ご質問にある状況と正しく対応しているかどうか分かりませんが、1本のステップが不安定化しやすいことと、面が凸凹になることとは、逆の関係になると思います。

■ Q ■

過飽和をさらに高めていったとき、微斜面の傾斜はどのようにかわるのですか。

● A ●

この話のモデルでは無視されていたことですが、過飽和度が非常に高くなると微斜面は荒れた状態になって1本1本のステップが区別できなくなります。面の傾斜は、他の面との相対成長速度など周りとの関係によって変化することになります。

■ Q ■

ステイフネスでステップの形が調整されるとき、キンクへの原子のつき方(速度、頻度等)が変化しますか。

● A ●

ステップが紐のようにみえるのは荒っぽく、つまり低い解像

度でみたときで、原子スケールでみれば、形の変化はキンクへの原子の着脱や新しいキンクがたくさんつくられることによって起こります。

■ Q ■

ステップの形成はデンドライトの理論とつながっているの

でしょうか。

● A ●

ご質問の意味がよくわかりませんが、結晶の先端近くの過飽和度の高いところで新しいステップができやすいことがデンドライトができる原因になっています。 ☆