

表面拡散場中での原子ステップの不安定化

Instabilities of Atomic Steps in the Surface Diffusion Field

佐藤正英・上羽牧夫 名古屋大学理学研究科物理学教室

Masahide Sato and Makio Uwaha Department of Physics, Nagoya University

(received for publication 15 October, 1996)

We review the studies of instabilities of atomic steps in the surface diffusion field: wandering instability of an isolated step and bunching instability of a step train. The asymmetry of surface diffusion field, which is induced by the asymmetry of step kinetics (Schwoebel effect) or drift of adatoms, causes these instabilities. In both instabilities there is a critical strength of the control parameter (undersaturation or drift velocity). Above the critical point the destabilizing effect of surface diffusion wins the stability effect of step stiffness or that of step repulsion. When we take account of a nonlinear effect near the critical point, the system can be described by simple continuum equations: the Kuramoto-Sivashinsky equation for the wandering and the Benney equation for the step bunching. These equations explain chaotic and regular behavior of steps.

§1 はじめに

幾何学的に平らである特異面も、高温になるとエントロピーの高い状態を好むために、熱的な揺らぎを起こして荒れる(サーマルラフニング). サーマルラフニングを起こすほど高温でない時も、過飽和度が上昇すると二次元核生成が頻繁に起こることで荒れる(カイネティクラフニング). 荒れた面では付着成長により結晶は成長するので、環境相から結晶表面に入射してきた原子は、結晶表面上をほとんど拡散することなく結晶相に取り込まれる. これに対して、サーマルラフニングの転移温度以下で、カイネティクラフニングを起こすほど過飽和度が低い時は、特異面は表面拡散する吸着原子をステップで取り込むことで沿面成長する. 特異面には、もともとはステップは存在していないが、結晶表面に形成される二次元核のエッジや螺旋転位などがステップの供給源となり

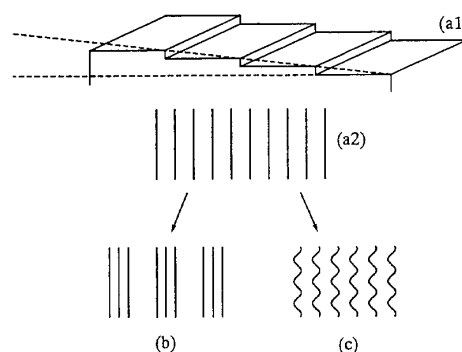


Fig. 1 (a1) Schematic figure of a vicinal face. (a2) Equidistant array of straight steps. (b) Bunches of steps. (c) Wandering steps.

名古屋大学理学研究科物理学教室
〒464-01 名古屋市千種区不老町
Department of Physics, Nagoya University
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-01, Japan

ステップができる。特異面は沿面成長することで、特異面からわずかに傾いた微斜面(Fig. 1(a1))となることが多い。

微斜面は等間隔な直線ステップ列(Fig. 1(a2))からなり、表面拡散する吸着原子がステップで取り込まれると、結晶の成長にともないステップは前進し、昇華する時には、ステップから原子が流出してステップが後退する。平衡時の微斜面上のステップは、平均的には直線で等間隔な配置で熱的に揺らいでいるだけである。もし、大きく曲がって直線的でなくなったとしても、ステップ・ステップネスによる力が働いてステップは直線に戻る。また、等間隔な配置からずれたとしても、ステップ間に働く斥力の相互作用があるために、ステップは等間隔な配置に戻る。このように、等間隔で直線的な配置は安定である。これに対して、結晶が成長または昇華しているような場合には、吸着原子の表面拡散場がステップの運動に大きな影響を与え、微斜面上に存在する等間隔な直線ステップ列が不安定になることがある。不安定化の一つは、等間隔なステップ配置が不安定になることでステップの衝突が起きるバンチング(Fig. 1(b))であり、もう一つは、ステップに沿った揺らぎが増幅されて直線ステップが不安定になることで生じるステップの蛇行(Fig. 1(c))である¹⁾。バンチングが起きると結晶表面には“ステップの束”が形成される。バンチングがどのような条件でどのような揺らぎに対して起きるのか、バンチングによりできるステップの束はどんな束なのか(細い束ができるのか、それとも大きな束ができるのか)、形成された束は定常的に存在できるのか、それとも定常的には存在できずに現れたり消滅したりを繰り返すのか、といった点が問題である。ステップの蛇行に関しては、どのような揺らぎに対して蛇行し始めるのか、蛇行したステップは定常的なパターンを作るのか、それとも、乱雑に蛇行するだけで定常的なパターンはできないのか、という点が問題となる。

最近の電子顕微鏡技術の発達により、このような結晶の成長や昇華に伴うステップの運動の観察が原子レベルで可能となってきている。代表的な例としては、シリコン(Si)を通电加熱して昇華

させる時に、Si(111)面上の原子ステップが後退しながら起こすバンチング^{2,3)}の観察がある。等間隔なステップ配置がバンチングを起こすかどうか、また、バンチングが起きた後に作られるステップの束がどのような束であるかは、温度と電流の向きに依存している。したがって、バンチングへの電流による加熱の効果は大きいと考えられるが、具体的にどのような機構なのかははっきりとわかっていないわけではない。また、原子ステップのバンチングは通电加熱時のSiのみで見られる特別な現象ではなく、その他の結晶表面、たとえば炭化硅素(SiC)⁴⁾や砷化ガリウム(AsGa)⁵⁾などでも観察されている。バンチングが観察される条件は様々であるが、共通に存在している要素のひとつとして、吸着原子の表面拡散場の存在が考えられる。したがって、何らかの影響が表面拡散場に加わることでステップが不安定化すると予想される。

ここでは、標準的な気相成長のモデルであるBurton, Cabrera および Frank によるステップモデル⁶⁾でのステップの不安定化についての研究を解説する。まず、一般的に存在する効果として考えられているステップ・カイネティクスの非対称性(Schwoebel 効果)^{7,8)}、つまり、ステップとテラスの原子のやり取りが、上段と下段のテラスに対して非対称性がある場合のステップの蛇行⁹⁻¹²⁾とバンチング¹³⁻¹⁶⁾について調べる。次に、Si(111)面上のステップの不安定化を意識したモデルとして、吸着原子のドリフトを考慮した場合でのステップの蛇行¹⁷⁾とバンチング¹⁸⁻²³⁾について調べる。そして、バンチングや蛇行は、表面拡散場に非対称性が生じることにより起きることを示す。簡単のために、ステップに沿った揺らぎの不安定化を調べる時はステップが結晶表面に孤立しているとし、等間隔な配置の不安定化について調べる時は、ステップに沿った方向にはステップは直線的であるとする。

§2 ステップ・カイネティクスの非対称性の場合

2.1 モデル

Burton, Cabrera および Frank によるステップ

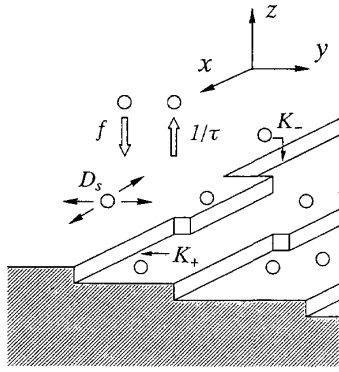


Fig. 2 Schematic figure of the crystal surface.

モデル⁶⁾では、結晶表面上での吸着原子の拡散方程式を解き、ステップに流入またはステップから流出する原子の流れを求めてステップの速度を決める。結晶表面と吸着原子の様子を表わしたのが Fig. 2 である。気相からは単位時間に単位面積当たり f 個の割合で原子が結晶表面に入射する。吸着原子は拡散係数 D_s で結晶表面を拡散し、平均滞在時間 τ で原子は再び気相へと戻るものとする。吸着原子密度 $c(r, t)$ の従う拡散方程式は

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

となる。吸着原子密度が平衡原子密度よりも高い過飽和状態ならば、吸着原子がステップで固化することで結晶が成長する。この時にはステップは吸着原子の吸い込み口となるので、ステップ近傍にできる吸着原子の密度勾配に従って結晶表面上を拡散し、吸着原子はステップに取り込まれる。逆に、未飽和状態ならばステップは吸着原子の吐き出し口となり、ステップ近傍にできる密度勾配に従ってステップから原子が放出される。一方で、固化する原子または放出される原子の数は、ステップ位置での原子密度 $c|_{\pm}$ (+と-はそれぞれステップの下段と上段のテラスを示す) と平衡原子密度 c_{eq} の差に比例すると考えられるので、ステップでの境界条件として⁹⁾

$$\pm D_s \hat{n} \cdot \nabla c|_{\pm} = K_{\pm} (c|_{\pm} - c_{eq}) \quad (2)$$

が成り立つ。 K_+ (K_-) はステップの下段(上段)のテラスからのステップへの原子の取り込まれやすさを表わし、カイネティック係数と呼ばれる。一般的には K_+ と K_- は等しくなく、この非対称性は Schwoebel 効果^{7,8)} と呼ばれ、ステップの不安定化

に大きな役割を果たす。Schwoebel 効果の存在は、古くから電界イオン顕微鏡による直接観察によっても調べられている²⁴⁾。最近研究されている MBE (molecular beam epitaxy) 成長時の結晶表面上の小丘 (mound) の形成も Schwoebel 効果によるものと考えられている²⁵⁾。Si(111) 面での、この効果を示す実験として、不純物によりピン止めされて曲がったステップが緩和して元に戻る様子を観察し、昇華時の有効スティフネスが平衡時のスティフネスに比べて十分に大きくなること¹¹⁾ を調べ、これが Schwoebel 効果によって説明できることを示した実験²⁶⁾ がある。また、Si(111) 面上に走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いてつくった単原子の厚さを持つ二次元核と二次元の穴の消滅の速さの差が十分に大きいことが、Schwoebel 効果により説明されている²⁷⁾。

微視的に見れば、ステップの前進はステップに離散的に存在するキンクでの吸着原子の固化である。ステップでの原子の取り込みひとつひとつに対応する、時間的にも空間的にも微視的な運動を取り扱う時には、上記の吸着原子の密度場のようなマクロな量を考えた取り扱い方は不相当である。連続変数を用いての取り扱いが妥当になるのは、十分にゆっくりした時間のスケールで空間的に大きなスケールでの運動を考えるとのみであり、この時には、ステップをゆっくり動く線状の吸い込み口(吐き出し口)とみなせる。また、これから考えるステップの運動では、表面原子密度が小さいため密度分布の変化と比べてステップの運動が十分に遅い。したがって、吸着原子の密度分布はいつも与えられた境界条件での定常分布が成り立つとして良い。固化した原子が結晶表面上で占める面積を Ω とすると、準静的近似((1)式で $\partial c / \partial t = 0$) のもとで求めた原子密度を用いて、ステップの法線方向に対する速度 v は

$$v = \Omega K_+ (c|_+ - c_{eq}) + \Omega K_- (c|_- - c_{eq}) \quad (3)$$

と表わせる。

2.2 ステップに沿った揺らぎに対する不安定化(ステップの蛇行)

Schwoebel 効果を強調するために、上段のテラスとステップでの原子のやり取りはなく (K_-

=0), 下段のテラスのみと十分に速い原子のやり取りがある($K_+=\infty$)として, ステップに沿った揺らぎに対する不安定化(ステップの蛇行)を調べよう. 実験からはSiの(111)面では, ステップ間隔は吸着原子の表面拡散距離 $x_s(=\sqrt{D_s\tau})$ より十分に狭くなっていると見積もられている²⁾. ここでは, あまり一般的ではないが, 簡単のために結晶表面にステップが孤立している場合について, ステップの蛇行を考えよう. なお最近では特別な加工によってほとんど孤立したステップが作られるようになってきている²⁸⁾.

直線ステップが前進しながらステップに沿ってわずかに揺らいたとする. ステップが曲がったことで, Gibbs-Thomson 効果により平衡原子密度 c_{eq} は直線ステップの値 c_{eq}^0 からずれて

$$c_{eq} = c_{eq}^0 \left(1 + \frac{\Omega \tilde{\beta}}{k_B T} \kappa \right) \quad (4)$$

となる⁹⁻¹¹⁾. ここで, $\tilde{\beta}$ はステップのスティフネス, κ はステップの持つ曲率を表わしている. ステップのスティフネスは線張力係数を一般化した量で, 方位 θ に依存したステップの自由エネルギー密度 $\beta(\theta)$ と $\tilde{\beta}(\theta) = \beta + d^2\beta/d\theta^2$ の関係にある. ステップが下段のテラスに突き出た部分では, 平衡原子密度 c_{eq} が高くなるので直線の部分に比べて過飽和度が下がる. その結果, ステップへの原子の流入が減ってステップの前進が遅くなる. 逆に, へこんだ部分は平衡原子密度が低くなるので直線部分に比べて過飽和度が上がり, 原子の流入が増加してステップの前進が速くなる. このようにステップの湾曲による平衡原子密度の変化は, ステップをまっすぐに戻そうとする働きがある.

ステップが揺らいたことによるもう一つの効果は表面拡散場に現れる. 揺らぎによりステップの突き出た部分は, 下段のテラスに対しては原子の捕獲領域を増加し, 上段のテラスに対しては原子の捕獲領域を減らす. Schwoebel 効果がないならば, 差し引きで直線部分と比べて原子の流入量の変化はないが, Schwoebel 効果により, ステップでの原子の取り込みが, 上段のテラスからよりも下段のテラスからの方がしやすい場合には, 吸着原子の捕獲領域が増加することになる (Fig. 3 の (a)). その結果, 突き出た部分はより速く前進す

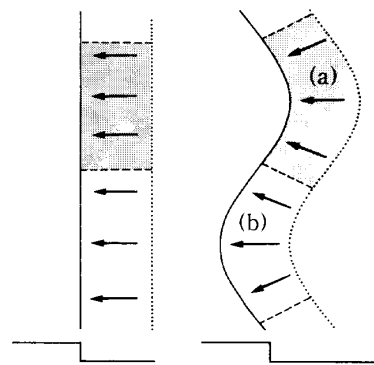


Fig. 3 Increase (a) and decrease (b) of the area, from which a step collects adatoms.

るようになり揺らぎが増幅する. 逆に, へこんだ部分は捕獲領域が減少することになり (Fig. 3 の (b)), より遅れることになる. こうして安定化に働く Gibbs-Thomson 効果と不安定化に働く表面拡散場の競合となり, 後者が勝てばステップは長波長の揺らぎに対して Mullins-Sekerka タイプ²⁹⁾の不安定化を生じる⁹⁾.

ステップに波数 k の微小な揺らぎ $\delta y_k e^{ikx + \omega_k t}$ が加わった場合について, ステップの安定性を考えよう. ステップは x 軸に沿った方向に波数 k で微小に揺らぎながら, 全体として y 方向に前進しているものとする. つまり $y(x, t) = vt + \delta y_k e^{ikx + \omega_k t}$ として(1)式から(4)式までを使い, 線形の範囲で安定性を調べる. このためには平衡原子密度として(4)式を使い, $c|_+ = c_{eq}$ の境界条件のもとでの(1)式の準静的近似($\partial c/\partial t = 0$)の解を求めて, 得られた密度分布 $c(x, y)$ から $v = \Omega D_s \hat{n} \cdot \nabla c$ によって y の変化を計算すればよい. こうして得られる揺らぎの増幅率 ω_k は

$$\omega_k = -\alpha_2 k^2 - \alpha_4 k^4 - \dots \quad (5)$$

の形に表わせる. α_4 は正なのでステップは短波長の揺らぎに対しては常に安定であるが, 長波長の揺らぎに対する安定性を決める α_2 の符号は, 入射頻度 f の値により変化する. 平衡入射頻度 f_{eq} ($\equiv c_{eq}/\tau$)と

$$f_c \equiv f_{eq} \left(1 + \frac{2\tilde{\beta}\Omega}{k_B T} \right) \quad (6)$$

を用いると, α_2 は

$$\alpha_2 = \frac{\Omega^2 c_{eq}^0 D_s}{x_s k_B T} \tilde{\beta} \frac{f_c - f}{f_c - f_{eq}} \quad (7)$$

と書ける¹¹⁾. $f < f_{eq}$ の未飽和時にはステップは後退するが、この時は平衡時よりも α_2 が大きくなっており、ステップは平衡時より曲がりにくくなっている. $f_c > f > f_{eq}$ の過飽和時には平衡時よりも α_2 が小さくなり、前進するステップは平衡時に比べて曲がりやすくなっているが、まだ揺らぎに対して不安定ではない. f_c が不安定化の起こる臨界入射頻度であり、 $f > f_c$ と気相からの入射が臨界値を越えて強くなると α_2 が負になるので、長波長の揺らぎが増幅されステップは不安定になる. 特に波数 $k_{max} = \sqrt{2\alpha_4/\alpha_2}$ で ω_k が最大値をとるので、この揺らぎが選択的に増大していく. ステップの不安定化の様子をモンテカルロ・シミュレーションで調べたのが Fig. 4 である. これは一本のステップが成長していく様子を時刻を変えて重ね書きしたものである. 初期状態として直線ステップを置くと、前進するステップは線形解析から予測される波数の揺らぎで蛇行を始める. 揺らぎの振幅が十分に大きくなり溝が深くなると、溝同士の衝突や、先端部分の分裂による新たな溝の形成などが繰り返し起き、ステップは定常的な形に留まることはなく、ステップの蛇行の様子は

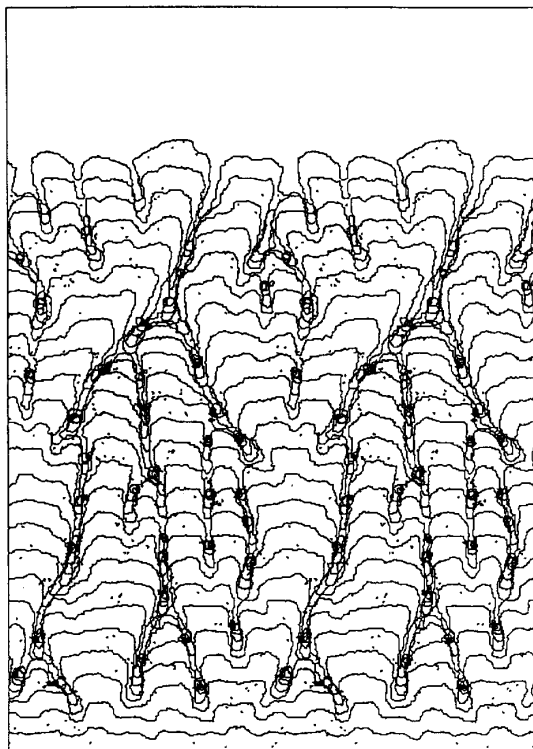


Fig. 4 Time evolution of an isolated step¹¹⁾.

カオス的になる.

このカオス的な運動は、傾いた面の y 方向の成長速度への非線形効果から生じるものである. ステップの直線からのずれ h の従う線形での発展方程式は、(5)式で波数 ik を空間微分書き換えれば、

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \alpha_2 \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \alpha_4 \frac{\partial^4 h}{\partial x^4} \quad (8)$$

となる. 系の対称性を考えると、時間変化は h そのものにはよらず、また x について反転対称なので、この式に考慮すべき非線形項としては

$$\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2 \frac{\partial^2 h}{\partial x^2}, \quad \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}\right)^2, \quad \dots \quad (9)$$

などが考えられる. 選択的に成長する揺らぎの波数は k_{max} であるから振幅の大きさを δh であるとすれば、非線形項はそれぞれ

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2 &\sim (\delta h)^2 k_{max}^2, & \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2 \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} &\sim (\delta h)^3 k_{max}^4, \\ \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}\right)^2 &\sim (\delta h)^2 k_{max}^4, & \dots & \end{aligned} \quad (10)$$

程度であると見積もられる. もともと、 δh は有限ではあるが微小であることと、不安定化の臨界点近傍では α_2 が小さいために k_{max} が小さくなることを考慮すると、不安定化後に最初に有効になる非線形項は $(\partial y/\partial x)^2$ のタイプである. この項は、有名な Kardar-Parisi-Zhang (KPZ) 方程式³⁰⁾ に現れる非線形効果と同じ由来である. ステップかどの方向を向いていても法線方向の成長速度 v_0 は等しいので、 y 方向に対する進行速度は

$$v = v_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2} \approx v_0 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2\right] \quad (11)$$

と表わせ、 y 方向から傾いたステップの部分ほど速く y 方向に成長することに由来する. 線形分散関係(5)式とこの非線形項を考慮すると、直線ステップからのずれ h の従う運動方程式が

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \alpha_2 \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \alpha_4 \frac{\partial^4 h}{\partial x^4} + \frac{v_0}{2} \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}\right)^2 \quad (12)$$

となる. α_2 は入射頻度に依存するので、 f が変化することにより最も速く増幅する波数か変化する. 不安定化の臨界点をどれくらい越えたかを示すパラメータ $\varepsilon (\equiv (f - f_c)/f_c)$ を用いれば、系の特徴的な波数は $k_{max} \sim \varepsilon^{1/2}$ および特徴的な時間は

$\omega_{k_{\max}} \sim \varepsilon^2$ となる. $X \propto \sqrt{\varepsilon} x$, $T \propto \varepsilon^2 t$ および $H \propto \varepsilon h$ とスケールし直した変数を使って(12)を書き直せば, 臨界点からの距離によらない式として

$$\frac{\partial H}{\partial T} = -\frac{\partial^2 H}{\partial X^4} - \frac{\partial^2 H}{\partial X^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial H}{\partial X} \right)^2 \quad (13)$$

が得られる(非線形項 $(\partial H/\partial X)^2$ の符号は $H \rightarrow -H$ とすれば他の項と同じになる). これは蔵本-Sivashinsky 方程式(KS 方程式)³¹⁻³³と呼ばれる. KS 方程式の解はカオス的な振舞いを示すことが数値計算から知られており, シミュレーションから得られたステップのカオス的な運動を説明できる.

(13)式は, 拡散方程式および境界条件を ε で整理して各次数での拡散方程式と境界条件を解いても得ることはできる¹⁰. この方法を用いれば ε の高次の摂動項を取り入れた非線形方程式も得られる. 以上の解析では, 簡単のために上段との原子のやり取りが全くなく, 下段とのみ十分に速くやり取りがある場合を考えたが, 取り込みやすさの非対称性が逆であっても($K_- = \infty$, $K_+ = 0$), ステップの不安定化が後退時に起きるようになるだけで結果は同じである. また, 上段への原子の流出を許したり, 下段への流出のしやすさを変えたとしても定性的な結果は変化しない. 重要なのは, 原子の取り込みやすさが非対称なために, 上段と下段のステップ位置で原子密度にとびが生じることである.

2.3 等間隔なステップ配置の不安定化 (バンチング)

ステップ間隔の不均一から起きるバンチングについては, ステップへの吸着原子の流入が上段と下段で対称なステップモデルを用いて Mullins と Hirth³⁴が調べて, 有限な等間隔ステップ列が揺らぎに対して常に不安定になることを示した. 一般には上下からの流入量には多少なりとも差があるために, このモデルは現実的ではない. Benne-
ma と Gilmer はステップへの流入量の非対称性がある場合の不安定化について調べて, 流入が対称な場合には, 無限個のステップからなる等間隔ステップ列が, 揺らぎに対して増大も減衰も起こさないのに対して, 非対称があるとそれに応じて

揺らぎが減衰する安定な場合や揺らぎの振幅が増大し不安定になりバンチングを起こす場合があることを示した³⁵. Schwoebel らは流入の非対称性の原因として, 具体的にステップでのカイネティクスの非対称性を考え, BCF タイプのステップモデルを解いてバンチングに対する線形安定性を調べた^{7,8}. また, van Leeuwen らは Schwoebel 効果を取り入れたモンテカルロ法で数値シミュレーションを行い, バンチングを調べている³⁶. これらの解析では, ステップ間の直接的な相互作用を考えてないために, 等間隔なステップ列の不安定化は最も短波長の揺らぎ, つまり隣同士が逆位相となる揺らぎに対して起き, 隣り合ったステップ同士が衝突して終わりとなる. 平衡時のステップの揺らぎの観察から実際にはステップ間に斥力の相互作用が働いていることが調べられており^{37,38}, この直接的な相互作用を考慮に入れることでステップ間隔の不安定化の様子が大きく変化する.

ここでは, Schwoebel 効果とステップ間の斥力の相互作用の両方を考慮してバンチングについて調べる. 簡単のために, ステップに沿った揺らぎを考えずにステップが直線であるとして考える. ステップに沿った揺らぎの場合と同様に, ステップは上段よりも下段と原子のやり取りがしやすいとすると, バンチングはステップが後退している時に生じる. 一本のステップが等間隔な配置からずれて, 狭い上段のテラスと広い下段のテラスを持ったとしよう. ステップ間に働く斥力の相互作用はステップ間隔を等間隔にするように働くが, この効果はステップでの平衡原子密度の変化を通して現れる. 位置 y_n にいる n 番目のステップの単位長さあたりのエネルギーを ζ_n とすれば, このステップの平衡原子密度 c_n は, 等間隔の場合の平衡原子密度 c_{eq}^0 からずれて

$$c_n = c_{\text{eq}}^0 \left(1 + \frac{\Omega}{k_B T} \frac{\partial \zeta_n}{\partial y_n} \right) \quad (14)$$

となる³⁹. ここで $-\partial \zeta_n / \partial y_n$ は n 番目のステップに働く力である. $\Delta \mu = -\Omega \partial \zeta_n / \partial y_n$ はこの力により原子 1 個が固化したときのエネルギーの利得で, $\exp(-\Delta \mu / k_B T) \approx 1 - \Delta \mu / k_B T$ 倍だけ平衡原子密度が変化することを(14)式は表わしている. ステ

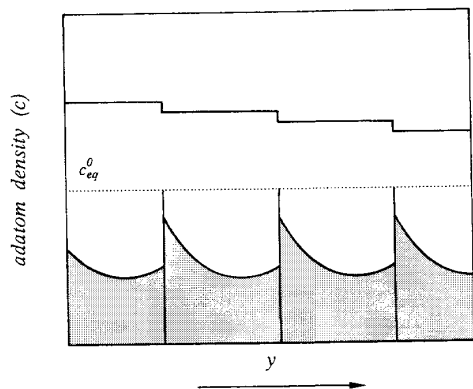


Fig. 5 Adatom density with strong asymmetry of kinetics.

ステップは表面拡散場中の吸着原子の奪い合いを通して相互作用しており、等間隔からずれたことは、直接的な相互作用のほかに表面拡散場への影響としても現れる。ステップのカイネティクスの非対称性が強い時の結晶表面での吸着原子の分布を模式的に表わすと Fig. 5 のようになっている。ステップは下段のテラスに原子を流出しやすいので、広い下段のテラスを持つステップは、他のステップより多くの原子を流出できるようになる。その結果、このステップは速く後退できるようになる。ステップ位置が揺らいだことによる表面拡散場の効果は、ステップ間隔の不均一を増大させる働きをする。ステップ間隔の安定化として働く直接的な斥力の相互作用と、不安定化として働く表面拡散場の効果の競合により、後者が勝てばバンチングが生じる。

バンチングはステップに沿った不安定化とは異なり、ステップのカイネティクスの非対称性の強さが変化することで、不安定化後の振舞いに変化する。下段のテラスだけに十分に速い原子の流出がある場合の極限 ($K_- = 0, K_+ = \infty$: 片側モデル) では、ステップ列は隣のステップとの逆位相の揺らぎに対して最も不安定になり、バンチングを起こしてステップの対を形成する^{13,14)}。この時のステップの運動を数値積分から求めたのが Fig. 6 である。ステップは後退しながら安定な対を形成する。対に単独なステップが衝突すると、球撞きのように一番上段にあるステップが放り出され、残りの二本で新たに対を形成する。このように、ステップの球撞きの衝突による入れ換えがあるものの、構造自体は安定に保たれる。この状態を

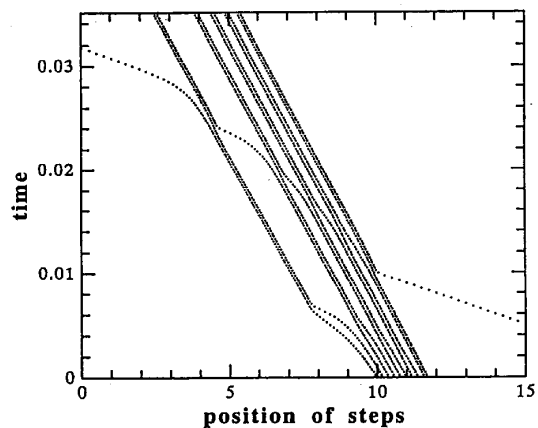


Fig. 6 A typical step recombination process in the one-sided model¹³⁾.

ステップの束縛状態と呼ぶことにする。対の動きは単独ステップの運動に比べれば遅いが、十分に時間が経つと対同士が衝突を起こし、ステップが対を形成したように、ステップの対を単位として安定な構造を形成する。Fig. 6 では、4つのステップ対からなる安定な構造があるように見える。しかし、この状況がずっと続くわけではなく、数値計算によるとステップ対の衝突によりステップ対を単位とした3体の束縛状態の形成までだけが安定なものとして確認されている⁴⁰⁾。

カイネティクスが両側で十分に速い時には、不安定化の様子が変化する。下段にしか原子の流出がなかった時には、ステップがバンチングすることでステップ対ができ、ステップ対がバンチングするとステップ対を単位とした束縛状態が形成された。これに対して、ステップから上段のテラスへの原子の流出がある場合には、ステップがバンチングを起こして、3体以上のステップからできた下部構造としてステップの対構造を持たないような束縛状態を形成することが可能になる⁴⁰⁾。カイネティクスの非対称性の変化は等間隔ステップ列の不安定化にも影響し、非対称性が強い極限では短波長の揺らぎが一番不安定であったものが、非対称性がありながらも双方のテラスに対して原子の流出が可能になると、長波長のステップ間隔の揺らぎに対して最初に不安定になる¹⁵⁾。この時の等間隔ステップ列の運動を表わしたのが Fig. 7 である。片側モデルと同様に、初期状態では等間隔なステップ配置からランダムに微小にず

らしてある．未飽和度が臨界値 f_c を越えているために，このステップ列は，未飽和度の臨界値からのずれに依存して決まる，ある長波長の揺らぎに対して最も不安定になり，ステップのバンチングの結果，この波数の揺らぎが時間とともに選択的に増幅し，大きなステップの束が等間隔に現れ

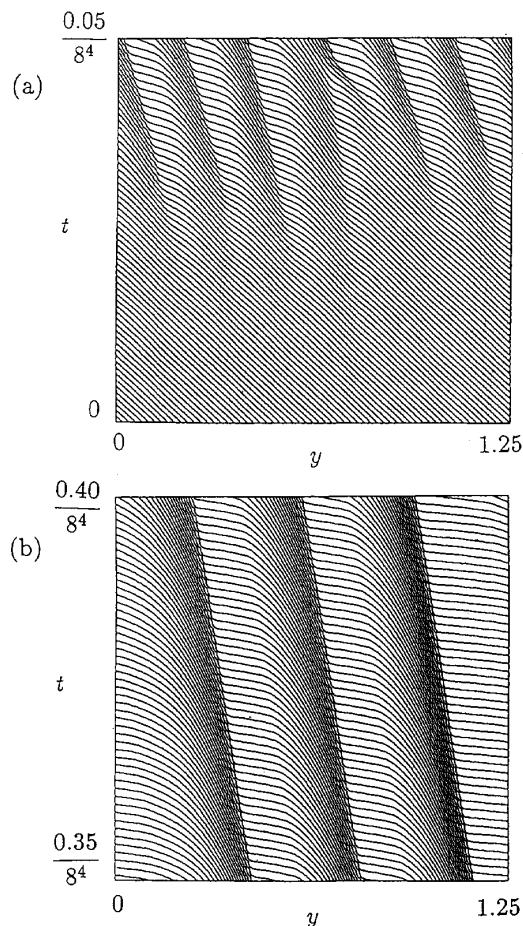


Fig. 7 (a) Initial stage of bunching of 60 steps in the general asymmetry. (b) Late stage of bunching¹⁵⁾.

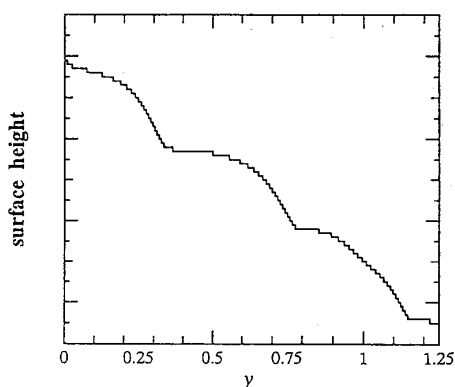


Fig. 8 Profile of the surface in the late stage of bunching with the same parameters as Fig. 7.

る (Fig. 7(a)). 最終的に現れるステップの束の間隔は，初期に現れた揺らぎの波長に比べると幾分長くなっている (Fig. 7(b)). この時の微斜面の断面を示したのが Fig. 8 で，後退する束の前方ではステップ密度はなめらかに変化し後方では急激な変化をしている，ステップ間隔が広がったり未飽和度が臨界点よりずっと離れたりとすると，ステップの“束”はもっとはっきりしたものとなる⁴¹⁾. 片側モデルの場合と同様に，単独ステップが右側からステップの束に追いつくと，左側から1本のステップが放出される球撞きの衝突が起こる．Kandel と Weeks はステップ速度にかなり人為的な仮定をして同様な現象を見いだしているが⁴²⁾，この球撞きの衝突は，特別な仮定なしに導かれる現象である．

不安定化を起こす臨界点の近くでは，成長する揺らぎの波長はステップ間隔に比べて十分に長波長なので，等間隔ステップ列の不安定化をステップ密度の不安定化として考えることができる．ステップが十分に密なときのバンチングについては昔 Frank が交通流問題と同様の手法を用いて連続体モデルで調べている⁴³⁾．ここでは，離散的なステップモデルの連続体極限をとることによりステップ密度の時間発展を調べる．位置 y_n にいる n 番目のステップ速度は，(1)式から(3)式と(14)式を使うことで上段と下段のテラスの長さ $l_{n\pm}$ ($\equiv |y_n - y_{n+1}|$)の関数として

$$v_n = \frac{\Omega D_s}{x_s} \left\{ [\cosh(l_{n+}/x_s) + \lambda_- \sinh(l_{n+}/x_s)] \right. \\ \times (f\tau - c_n) - (f\tau - c_{n+1}) \} \\ \div [(\lambda_+ + \lambda_-) \cosh(l_{n+}/x_s) \\ + (1 + \lambda_+ \lambda_-) \sinh(l_{n+}/x_s)] \\ + \frac{\Omega D_s}{x_s} \left\{ [\cosh(l_{n-}/x_s) + \lambda_+ \sinh(l_{n-}/x_s)] \right. \\ \times (f\tau - c_n) - (f\tau - c_{n-1}) \} \\ \div [(\lambda_+ + \lambda_-) \cosh(l_{n-}/x_s) \\ + (1 + \lambda_+ \lambda_-) \sinh(l_{n-}/x_s)] \quad (15)$$

と表わせる．ここで， λ_{\pm} ($\equiv D_s/x_s K_{\pm}$) はステップ・カイネティクスの抵抗を無次元化したパラメータでステップでの原子の流出しにくさを表わしている．Fig. 6 や Fig. 7 は(15)式を数値積分して得られた結果である．連続体極限をとるために，ス

ステップ間隔が表面拡散距離に比べて十分に狭いので(15)式をステップ間隔で展開する. 次に, ステップの番号の差分を微分に置き換える. $\partial/\partial n = \rho^{-1}\partial/\partial y$ ($\rho=1/l$ はステップの密度)の関係を用いると, 連続の式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} = 0 \quad (16)$$

からステップ密度の時間発展の式が得られる. 密度に波数 k の微小な揺らぎ $\delta \rho e^{iky + \omega t}$ を加えると, 揺らぎの成長率として

$$\omega_k = -i\beta_1 k - \beta_2 k^2 - i\beta_3 k^3 - \beta_4 k^4 - \dots \quad (17)$$

という形の分散関係が得られる¹⁶⁾.

等間隔なステップ列が長波長の揺らぎに対して安定であるか不安定であるかは, (17)式の k^2 の係数 β_2 が正か負かにより決まる. β_2 は平均のステップの密度 ρ_0 を用いて

$$\beta_2 = \frac{\Omega c_{\text{eq}}}{\tau \rho_0^2} \left(\frac{\rho_0^2 \Omega}{k_B T} \frac{d\zeta}{d\rho_0} + \frac{1}{2!} \frac{\lambda_- - \lambda_+ f - f_{\text{eq}}}{\lambda_- + \lambda_+ f_{\text{eq}}} \right) \quad (18)$$

で与えられる. ここで, $\zeta(\rho)$ は連続体極限をとった時のステップ一本の持つエネルギーをステップ密度の関数として表わしたもので, $d\zeta/d\rho_0$ はステップ密度の増加によるステップエネルギーの増加を表わしている. $\lambda_- \rightarrow \lambda_+$ では, 結晶が昇華している時 ($f < f_{\text{eq}}$) に未飽和度が十分に強く, 入射頻度が臨界値 f_c 以下の場合に $\beta_2 < 0$ となり等間隔なステップ列は不安定になる. 不安定化の臨界点近傍では常に $\beta_4 > 0$ なので, 短波長の揺らぎに対しては安定で, 不安定化した等間隔ステップ列は長波長のステップ密度の疎密を形成する. 不安定化が起きる臨界点での入射頻度 f_c は

$$\frac{f_c - f_{\text{eq}}}{f_{\text{eq}}} = -2 \frac{\lambda_- + \lambda_+}{\lambda_- - \lambda_+} \frac{\Omega \rho_0^2}{k_B T} \frac{d\zeta}{d\rho_0} \quad (19)$$

を満たす. 不安定化により選択的に最も速く発達する波数は(17)式から $k_{\text{max}} = \sqrt{\beta_2/2\beta_4}$ と見積もられるが, これは Fig. 7(a) に現れる密度の揺らぎの波数とほぼ一致している.

等間隔ステップ列が短波長の揺らぎに対しては安定で, 長波長の揺らぎに対して不安定化するという点は, ステップに沿った揺らぎに対する不安定化と同じである. ステップに沿った不安定化と違うのは, ω_k に虚部があるために増幅したス

テップ密度のずれが移動する所である. 等間隔ステップ列でのステップの速度 v は l/x_s の1次のオーダーなのに対して, β_1 は l/x_s の2次のオーダーなので, 揺らぎの増幅により生じたステップの疎密の運動を実験室系で見たならば, 長波長極限の密度波はステップの運動に比べて十分にゆっくり動いて見える. 実際には k_{max} 付近の波数を持った密度波が選択的に増幅し, 位相速度 $\beta_1 + \beta_3 k_{\text{max}}^2$ で運動することになる. 十分に振幅が大きくなれば, このような線形解析では不十分で非線形効果を考慮に入れなければならない. ステップ密度の平均値 ρ_0 からのずれを $\bar{\rho}$ とすれば, $\bar{\rho}$ からのずれが従う線形の発展方程式は, (17)式から

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} = -\beta_1 \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial y} + \beta_2 \frac{\partial^2 \bar{\rho}}{\partial y^2} + \beta_3 \frac{\partial^3 \bar{\rho}}{\partial y^3} - \beta_4 \frac{\partial^4 \bar{\rho}}{\partial y^4} \quad (20)$$

と表わせる. ステップ密度が連続の式(16)式に従うことを考えると, 上式に加えるべき非線形項としては

$$\bar{\rho} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial y}, \quad \left(\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial y} \right)^2, \quad \bar{\rho}^2 \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial y}, \quad \dots \quad (21)$$

などが考えられる. 不安定化が起きると選択的に発達する揺らぎの波数は k_{max} であるから, ステップ密度の揺らぎの振幅の大きさを $\delta \rho$ とすれば, それぞれの非線形項は,

$$\begin{aligned} \bar{\rho} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial y} &\sim (\delta \rho)^2 k_{\text{max}}, & \left(\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial y} \right)^2 &\sim (\delta \rho)^2 k_{\text{max}}^2, \\ \bar{\rho}^2 \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial y} &\sim (\delta \rho)^3 k_{\text{max}}^2, & \dots & \end{aligned} \quad (22)$$

程度であるが見積もることができる. 等間隔ステップ列が不安定になる臨界点近傍では, k_{max} が小さいことを考えると, 不安定化後に一番最初に効いてくる非線形項は, $\bar{\rho}(\partial \bar{\rho}/\partial y)$ の形をした非線形項であることがわかる. この項を導出するためには, 臨界点近傍で微小なパラメータ $\varepsilon (\equiv (f_c - f)/(f_c - f_{\text{eq}}))$ で連続の式を整理し ε で最低次になる非線形項を取り込めば良い. 無次元化した変数を用いれば, 無次元化したステップ密度の平均値からのずれ N の時間変化は, 非線形項を取り入れることで

$$\frac{\partial N}{\partial T} + \frac{\partial^4 N}{\partial Y^4} + \frac{\partial^2 N}{\partial Y^2} + N \frac{\partial N}{\partial Y} + \delta \frac{\partial^3 N}{\partial Y^3} = 0, \quad (23)$$

ただし

$$\delta \equiv \frac{1}{3} \frac{\lambda_- + \lambda_+}{\lambda_- - \lambda_+} \sqrt{\frac{\lambda_- + \lambda_+}{\epsilon \rho_0 x_s}} \quad (24)$$

と表わすことができる¹⁶⁾. この式は Benney 方程式⁴⁴⁾と呼ばれる. $\delta=0$ とした式は KS 方程式 (13) の非線形項の符号を変えたものを X で微分し, $X \rightarrow Y, \partial H / \partial Y \rightarrow N$ とおいたものとなっている. $\delta \rightarrow \infty$ となると第 2 項と第 3 項を無視できるようになり (第 4 項は N が大きくなると重要な項), ソリトン解で有名な Korteweg-de Vries (KdV) 方程式 $\partial N / \partial T + N(\partial N / \partial Y) + \partial^3 N / \partial^3 Y = 0$ に近づく. このような Benney 方程式は KS 方程式と KdV 方程式をつなぐため, 両方の性質をあわせ持っている⁴⁵⁾. Benney 方程式は川原らにより周期的境界条件のもとで数値的に調べられている^{46,47)}. δ が十分に大きな場合には, 振幅が等しい KdV のソリトン解に似たパルス列が周期的境界条件に合う間隔で等間隔に現れる. δ が小さくなるにつれて, パルス間隔が等間隔からずれて特定の値をとるようになる. さらに δ が小さくなるとパルス間隔の時間的な変動がおき, ついには, 波形の不規則な変化によるパルスの生成と消滅を繰り返す KS 方程式のカオス的な運動を示すようになる.

ステップに沿った揺らぎの従う式には, 臨界点からのずれを示すパラメータ ϵ が現れなかったのに対して, (24) 式の δ には ϵ が含まれているので, (23) 式からは ϵ を消去することができない. したがって, 不安定化の様子は臨界点からのずれにより変化する. 臨界点近傍では ϵ は微小なので, 分散項の係数は十分に大きくなる. この場合には等間隔なパルス列が形成されるが, これは等間隔に現れるステップの束の形成に対応している. 数値計算から得られるステップ密度の平均値からの定常的なずれ (Fig. 9) は, 対応するパラメータでの Benney 方程式の波形 (Fig. 10) と良く似ている.

§3 吸着原子のドリフト流による不安定化

ステップ・カインティクス非対称性による効果は, 結晶の種類によらず一般的に存在すると考えられる効果であるが, Si でのステップの不安

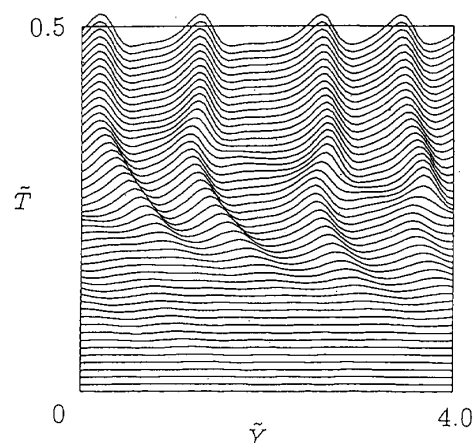


Fig. 9 Evolution of step density profile in the discrete model¹⁶⁾.

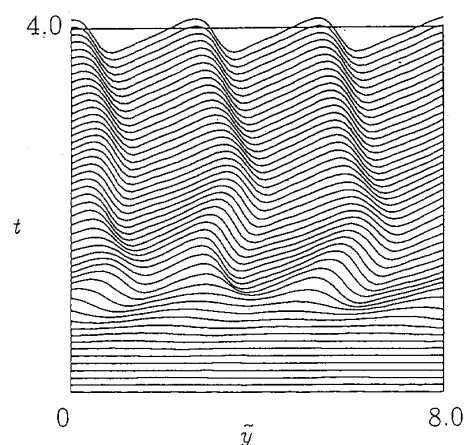


Fig. 10 Evolution of step density in the continuum model with the same parameters as Fig. 9¹⁶⁾.

定化の場合には, このほかに結晶の加熱に使われる直流電流による表面原子のドリフト流による効果があり, こちらの方が重要だと考えられている¹⁸⁾. Si でのステップのバンチングの観察は, おもに (001) 面と (111) 面でなされている. Si(001) 微斜面の場合では, 通電加熱することで, ほぼ単一な 2×1 ドメインからなる微斜面がほぼ単一な 1×2 ドメインに電流の向きによって入れ替わり⁴⁸⁾, それに伴い十分に狭い 2×1 ドメインからなるテラスをはさんで, 単原子層ステップが対を生成するのが観察されている. これらの現象については, それぞれのドメイン中でのステップに垂直な方向へ吸着原子の拡散係数の差を考慮にいたした説明が考えられている^{49,50)}. Si(001) 面でのステップの運動はこのような結晶表面のドメイン構造と関連しており複雑である. 一方で

Si(111)面でのステップのバンチングの観察は、 7×7 構造から 1×1 構造への転移温度(およそ 830°C)より高温側で、結晶表面が 1×1 構造の時に行われており、Si(001)でのバンチングに比べて状況が単純化しやすい。そこで、吸着原子のドリフトの効果を取り入れて、Si(111)面を念頭においてステップに沿った揺らぎに対する不安定化やバンチングに対する不安定化について考えみよう。

3.1 モデル

ここでは、Stoyanov^{19,20)}や名取²¹⁾らが用いたのと同じステップモデルを用いる。簡単のために気相からの原子の入射はなく、結晶が昇華している場合について調べる。ステップが後退する方向を $-y$ 方向とする。結晶表面上の吸着原子には、直流電流を流すことで y 方向に力 F が働くとする。拡散する吸着原子に働く力 F は電場 E に比例し、原子と電場の静電的な相互作用からの寄与 Z_{de} と電流による原子の散乱からの寄与 Z_{we} との和からなる有効電荷 $Ze(=Z_{de}+Z_{we})$ を用いて、 $F=ZeE$ と表わせる⁵¹⁾。吸着原子の拡散方程式は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_s \nabla^2 c - \frac{D_s F}{k_B T} \frac{\partial c}{\partial y} - \frac{1}{\tau} c \quad (25)$$

となる。右辺第2項は密度 c の表面原子が力 F を受けて $(D_s/k_B T)F$ の速さで流れていることの効果である。ステップでの流出原子の保存を考えて、ステップでの境界条件として

$$\pm D_s \hat{n} \cdot \nabla c|_{\pm} - \frac{D_s F}{k_B T} c|_{\pm} = K(c|_{\pm} - c_{eq}) \quad (26)$$

が成り立つとする。ここでは、簡単のためステップカイネティクスの非対称性は考えない。§2の場合と同様に与えられた配置での(26)を境界条件として準静的近似のもとで拡散方程式を解き、ステップの速度

$$v = \Omega K(c|_+ - c_{eq}) + \Omega K(c|_- - c_{eq}) \quad (27)$$

を求めることができる。

3.2 ドリフト流によるステップの蛇行

§2.2と同様に、ステップは孤立しているとしてステップに沿った不安定化を考える¹⁷⁾。(25)式を(26)を境界条件として解くことにより吸着原子の

密度分布が求められる。ステップが直線の場合の密度分布は、

$$A_{0\pm} \equiv \frac{1}{2} \left[\frac{F}{k_B T} \mp \sqrt{\left(\frac{F}{k_B T}\right)^2 + \frac{4}{x_s^2}} \right] \quad (28)$$

を使うと

$$c_0(y) = \begin{cases} c_{eq}^0 e^{A_{0+} y} & (y > 0) \\ c_{eq}^0 e^{A_{0-} y} & (y < 0) \end{cases} \quad (29)$$

となる。 $F > 0$ の場合、つまり下段に向かってドリフト流がある時には、上段テラスでの密度勾配が下段のテラスでの密度勾配に比べて急になる。したがって、拡散流による寄与だけに注目すると、上段のテラスへの原子の流出が下段のテラスへの流出に比べて多くなる。ステップが下段のテラスに向かって突き出たとする。この部分については多量の原子を放出できる上段のテラスでの流出領域が直線部分に比べて狭くなるので、ステップは原子を流出しづらくなり、直線部分よりも後退が遅れてさらに突き出るように働く。この効果がステップを直線に戻そうとするスティフネスの効果より大きくなればステップは不安定化する。 F の効果としては、ステップの上段と下段でステップ近傍の拡散場を非対称にするほかに、吸着原子のドリフト流を引き起こす効果がある。ドリフト流によりステップに流れ込む吸着原子とステップから流れ出す原子の数は、ステップのカイネティクスが十分に速い極限を考えている限りはステップが曲がったとしても常に等しい。したがって、ドリフト流そのものは不安定化には影響がなく、ドリフト流が引き起こす吸着原子密度の勾配の非対称性が不安定性に効いてくる。 F の値が大きくなればなるほど非対称性が大きくなるが、あまり F が大きくなり過ぎると上段の密度勾配を大きくすると同時に密度変化が及ぶ距離が短くなるので、揺らぎの波長に対して原子を流出する領域の幅がずっと狭くなり、曲がったことによる原子の流出領域の損失が少なくなる。したがって、ステップのスティフネスが働いてステップは直線に戻る。

ステップに波数 k の微小な揺らぎ $\delta y_k e^{ikx + \omega t}$ を加えると、Schwoebel効果の場合と同様に、

$$\omega(k) = -\gamma_2 k^2 - \gamma_4 k^4 - \dots \quad (30)$$

と線形分散関係が得られる。 γ_4 は常に正なので

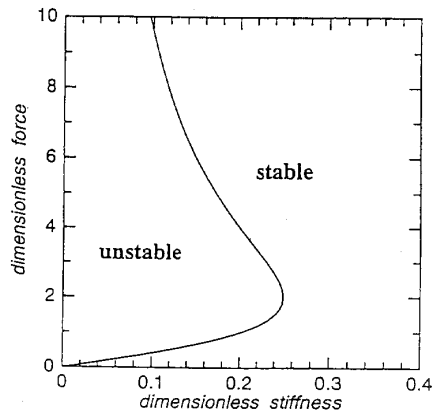


Fig. 11 Stability boundary in the dimensionless stiffness, $\Omega\tilde{\beta}/k_B T x_s$, and the dimensionless force, $F x_s/k_B T^{17}$.

短波長の揺らぎは抑えられる。長波長の揺らぎに対する安定性を決める k^2 の係数 γ_2 は

$$\gamma_2 = \Omega D_s c_{\text{eq}}^0 \sqrt{4 + \left(\frac{F x_s}{k_B T}\right)^2} \left[\frac{\Omega\tilde{\beta}}{x_s k_B T} - \frac{F x_s}{k_B T} \right] \times \left\{ \left(\frac{F x_s}{k_B T}\right)^2 + 4 \right\}^{-1} \quad (31)$$

となるので、Fig. 11に示されるような F の範囲で $\gamma_2 < 0$ となり不安定化が起きる。スティフネス $\tilde{\beta}$ が十分に小さければ、 F が少しでも加わればステップが突き出した部分での流出領域の増加により不安定化する。 $\tilde{\beta}$ の増加とともに不安定化に必要な F も比例して増加し、同時に不安定化を起こす F の上限が下がってくる。不安定化の下限近傍での非線形効果を考慮すると、Schwoebel 効果の場合と同様にステップの運動は KS 方程式で表わされるので、不安定化したステップはカオス的な振舞いを示すと思われる。やはりここで効いてくる非線形性も、ステップの方位による y 方向への速さの増加によるものである。

この非線形解析が成立するためには、スティフネスが

$$\Gamma \equiv \frac{4\Omega\tilde{\beta}}{x_s k_B T} \ll 1 \quad (32)$$

の条件を満たす必要がある。(32)式はステップ上でのキックが十分に密であることを表わしており、現在考えているような状況では妥当である。また Si(111)での平衡ステップの揺らぎの観察から、 900°C で $\tilde{\beta} = 2 \times 10^{-10} \text{ J/m}^{52}$ および 1300°C で $x_s \geq 2.5 \times 10^{-6} \text{ m}^{38}$ となると見積もられている。

これから $\Gamma \sim 10^{-4}$ となるので、(32)式は十分に成立する。不安定化が起きるためには、不安定化の臨界点で原子に働く力 F_c

$$F_c \approx \frac{4\Omega\tilde{\beta}}{x_s^2} \quad (33)$$

が妥当な値であることが必要となる。最近の実験では、試料にかかる電場 E と吸着原子にかかる力には $F \approx -0.1 eE$ の関係が成り立つと報告されている⁵³⁾。この関係を使えば、温度 $T \sim 1000^\circ\text{C}$ では不安定化に必要な電場の大きさか 10^2 V/m 程度と見積もられるので F_c は実験により十分実現可能な大きさであることがわかる。ただ実際にはステップを孤立した状態にすることは難しい上に、(30)式のようにできるのは表面拡散距離よりも十分に長波長の揺らぎに関してであることを考えると、隣接するステップとの相互作用が影響してくることが考えられる。

3.3 ドリフト流によるバンチング

ドリフト流があるときのバンチングは、ステップ・カイネティクスが変化することで複雑に変化する。ここでは、ステップのカイネティクスが有限であり、 $D_s/Kx_s \sim 1$ 程度の時のバンチングについて考えよう。この場合、ドリフト流と表面拡散距離から決まる特徴的な長さ

$$x_d = x_s \left[4 + \left(\frac{F x_s}{k_B T}\right)^2 \right]^{-1} \quad (34)$$

と比べて、ステップ間隔 l が大きい場合と小さい場合で不安定化の様子が変化する。 $l \gg x_d$ の時には $F < 0$ つまりステップの進行方向と同じ方向に吸着原子に力が働く時に等間隔なステップ列は不安定になり、 $l \ll x_d$ の時には $F > 0$ つまりステップ列の進行方向と逆方向に吸着原子のドリフトがある時にバンチングが起きる^{21,23)}。

実際の実験との対応を考えると $l \ll x_d$ の場合が現実的であると思われるので、この場合のバンチングについて考えよう。つまり、 $l/x_d \ll 1$ かつ $D_s/Kx_s \sim 1$ が成り立っているとす。ステップ・カイネティクスが有限、つまり、ステップからの原子の流出速度が有限である場合には、ステップでの原子密度は平衡値からずれている。ドリフトはステップ位置での上段と下段の原子密度に差を

生じさせる。 $F < 0$ で下段に向かってドリフト流がある場合には下段への原子の流出が多いので、下段のステップ位置での原子密度の平衡値からのずれが上段でのずれよりも大きくなっている。あるステップが等間隔な位置から揺らいで上段のテラスが広く下段のテラスが狭くなったとする。原子を流出しやすい下段のテラスが狭くなったので、ステップからの原子の流出は等間隔な場合に比べて少なくなる。その結果、ステップの後退はほかのステップに比べて遅れることになる。この効果がステップを等間隔にしようとする斥力の効果に比べて大きくなると、ステップの後退はほかのステップに比べて遅れてバンチングが起きる。

バンチングが始まると、臨界点の近くでは Schwoebel 効果によるバンチングと同様に長波長の揺らぎが増大していくので、連続体近似をしてステップ密度の時間発展を考えることができる。スケールし直した変数を用いれば、ステップ密度の平均値からのずれの時間変化は Schwoebel 効果の場合と同様に (23) の Benney 方程式で記述される。ただし、この場合の分散項の係数 δ は、

$$\delta \equiv -\frac{\Omega \rho_0^{3/2}}{\varepsilon^{1/2} x_s^{1/2} k_B T} \left(\frac{d\zeta}{d\rho_0} \right)^{-1} \left[\left(\frac{d\zeta}{d\rho_0} \right)^2 - \frac{k_B^2 T^2}{6\Omega^2 \rho_0^4} \right] \quad (35)$$

となる^{22,23)}。ここで Schwoebel 効果の場合と異なる点としては、ドリフトの場合には斥力の相互作用の強さとステップの密度の大きさにより分散項の符号が変わる可能性があるということが挙げられる。 δ の符号の変化は (23) 式で $Y \rightarrow -Y$, $N \rightarrow -N$ とすると元に戻せる。このことから

$$\frac{d\zeta}{d\rho_0} \gg \frac{k_B T}{\sqrt{6} \Omega \rho_0^2} \quad (36)$$

の場合には、ステップの密な束ではなくて疎な部分が伝播していくことになる。Si(111) ではステップ間の相互作用エネルギーは弾性的な相互作用で、ステップ間隔 l の 2 乗に反比例して A/l^2 の形になると考えられる⁵⁴⁾。この場合には (36) 式は $6\sqrt{6} \Omega A (l^3 k_B T)^{-1} \gg 1$ となる。実際の実験は温度 $T \sim 10^3$ K 程度で行われており、この温度では $A = 5 \times 10^{-21}$ erg·cm になると見積もられるので³⁸⁾、条件を満たすステップ間隔は $l \ll 10^{-7}$ cm となり現実的ではない。したがって 3 階微分の係

数は正になり、Schwoebel 効果の場合と同様なものしか観察されないと予測される。

実験からは Si(111) でのバンチングを起こす電流の方向は温度によって変わることが観察されている。微斜面の傾きなどの実験条件により温度領域は多少ことなるものの (7×7) 構造から (1×1) 構造への転移温度よりも高温側で、まずステップの上段側に電流が流れる時にバンチングが生じ、温度を上昇させると一度バンチングが起きる電流の向きが逆転するが、より高温にするとまたもとに戻る^{2,3)}。ここで用いたモデルでは、有効電荷 Z への二つの寄与 Z_d と Z_w のうち、どちらが支配的になるのかが温度とともに変化すること⁵¹⁾ や x_d と l の大小関係が変わることなどでバンチングの起こる電流の向きが変わる。このモデルに高温で結晶表面上にできる二次元的な空孔 (vacancy) の効果を取り入れ、バンチングが生じる電流の向きが反転することの説明も考えられている⁵⁵⁾。これらの説明もまだ充分な根拠があるものではないが、いずれにしても、少なくともドリフト流があることで実験で観察されているように十分に大きなステップのバンドの形成が可能であることがわかった。

§4 まとめ

微斜面上のステップのステップに沿った揺らぎに対する不安定化とバンチングを、ステップ・カイネティクスの非対称性 (Schwoebel 効果) による場合と、吸着原子のドリフト流による場合の理論的な研究について解説した。

Schwoebel 効果による不安定化とドリフト流による不安定化のいずれの場合でも、ステップの上段と下段のテラスでの表面拡散場の非対称性が不安定化を引き起こす。その原因は Schwoebel 効果の場合はステップ・カイネティクスの非対称性であり、ドリフト流の場合には表面拡散距離の非対称性である。両方の場合とも、不安定化後にはステップに沿った不安定化は KS 方程式に従い、バンチングは Benney 方程式に従う。ステップに沿った不安定化は、ステップ自体の進行方向とは垂直な方向の揺らぎに対する不安定化であり、系は

$x \rightarrow -x$ としたときの反転対称性がある．これに対して，バンチングは進行方向と同方向の揺らぎに対する不安定化であり，系は $y \rightarrow -y$ とするときの反転対称性を持っていない．揺らぎに対する系の対称性の違いが，不安定化後の振舞いをKS方程式に従うカオス的な振舞いにするか，Benney方程式に従う密度のパルス列の生成にするかの違いとなって表われている．

Schwoebel効果とドリフトの場合で異なる点もある．吸着原子のドリフト流によるバンチングの場合にステップ間隔が表面拡散距離に比べ大きい時と小さい時で不安定化を起こすドリフトの向きが変化するのに対して，Schwoebel効果による場合にはこうしたことが見られない．また表面拡散距離がステップ間隔に比べて十分に長くなっている時に，Schwoebel効果ではステップに沿った不安定化とバンチングとは同時に起きないのに対して，ドリフト流の場合は二つの不安定化が同時に起こりうる点も異なる．

実際のSi(111)でのステップの運動には，ここでのモデルには考慮にいていない高温での結晶表面上での空孔の生成なども関係しており複雑である⁵⁶⁾．しかし，少なくとも何らかの原因で表面拡散場がステップの上段と下段で非対称になればステップの不安定性が起きることがわかった．以上の解析ではステップに沿った自由度とそれに垂直な自由度を独立に取り扱ってきたが，不安定化後のステップの運動は2つの自由度が相互作用が重要であると考えられる．特に，ステップ間隔が表面拡散距離に比べて十分に狭い時にドリフト流が起こす不安定性を考えると，ステップに沿った不安定化とバンチングが同時に生じることが考えられ，これについての研究は今後の課題である．

ここでは，これら結晶成長に伴う形態不安定性の問題から見ても限られた問題である微斜面のステップの運動について調べてきた．しかし，その結果として得られたステップの運動は，もともと結晶成長の理論とは離れた分野で研究されてきたKS方程式やBenney方程式により記述されることがわかった．ステップの運動がこのような式で表わせたということは，結晶成長の問題がパターン形成の問題としての普遍性を持っているという

ことの一例である．そのような視点からみれば，微斜面上のステップの運動の問題は，単に結晶成長現象での限定された問題というだけでなく，非平衡時の一般的なパターン形成の問題としても興味深い．

〔参考文献〕

- 1) 関連したテーマの解説記事として，上羽牧夫：日本結晶学会誌 **21** (1994) 59; 上羽牧夫，齋藤幸夫：日本物理学会誌 **49** (1994) 636; 齋藤幸夫，上羽牧夫：固体物理 **29** (1994) 517.
- 2) A. V. Latyshev, A. L. Aseev, B. Krasilnikov and S. I. Stenin: Surf. Sci. **213** (1989) 157.
- 3) Y. Homma, R. J. Mcceland and H. Hibino: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) L2254.
- 4) T. Kimoto, A. Itoh and H. Matsunami: Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 3645.
- 5) H. W. Ren, X. Q. Shen and T. Nishinaga: J. Cryst. Growth **166** (1996) 217.
- 6) W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank: Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A **243** (1951) 299.
- 7) R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey: J. Appl. Phys. **37** (1966) 3682.
- 8) R. L. Schwoebel: J. Appl. Phys. **40** (1969) 614.
- 9) G. S. Bales and A. Zangwill: Phys. Rev. B **41** (1990) 5500.
- 10) I. Bena, C. Misbah and A. Valance: Phys. Rev. B **47** (1993) 7408.
- 11) Y. Saito and M. Uwaha: Phys. Rev. B **49** (1994) 10677.
- 12) A. Pimpinelli, I. Elkinani, A. Karma, C. Misbah and J. Villain: J. Phys.: Condens. Matter **6** (1994) 2661.
- 13) M. Uwaha: Phys. Rev. B **46** (1992) 4364.
- 14) M. Uwaha: J. Cryst. Growth **128** (1993) 87.
- 15) M. Sato and M. Uwaha: Phys. Rev. B **51** (1995) 11172.
- 16) M. Sato and M. Uwaha: Europhys. Lett. **38** (1995) 639.
- 17) M. Sato and M. Uwaha: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 2146.
- 18) B. Houchmandzadeh, C. Misbah and A. Pimpinelli: J. Phys. I France **4** (1994) 1843.
- 19) S. Stoyanov: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 1.
- 20) S. Stoyanov, H. Nakahara and M. Ichimura: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 254.
- 21) A. Natori: J. Appl. Phys. **33** (1994) 3538.
- 22) O. Pierre-Louis and C. Misbah: Phys. Rev. E **53** (1996) R4318.
- 23) M. Sato and M. Uwaha: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 1515.
- 24) G. Ehrlich and F. G. Hudda: J. Chem. Phys. **44** (1966) 1039.
- 25) J. A. Stroschio, D. T. Pierce, M. D. Stiles, A. Zangwill and L. M. Sander: Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 4246.
- 26) A. V. Latyshev, H. Minoda, Y. Tanishiro and K. Yagi: Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 94.
- 27) A. Ichimiya, Y. Tanaka and K. Ishiyama: Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 4721.
- 28) Y. Homma, N. Aizawa and T. Ogino: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L241.
- 29) W. W. Mullins and R. F. Sekerka: J. Appl. Phys. **34** (1963) 323.
- 30) M. Kardar, G. Parisi and Y. C. Zhang: Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 889.
- 31) Y. Kuramoto and T. Tsuzuki: Prog. Theor. Phys. **55** (1976)

- 356.
- 32) G. I. Sivashinsky: *Acta Astronaut.* **4** (1977) 1177.
- 33) 森 肇, 蔵本由紀: 散逸構造とカオス(岩波, 1994).
- 34) W. W. Mullins and J. P. Hirth: *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 1039.
- 35) P. Bennema and G. H. Gilmer: in *Crystal Growth: An Introduction*, ed. P. Hartman (North-Holland, Amsterdam, 1973), 263.
- 36) C. van Leeuwen, R. van Rosmalen and P. Bennema: *Surf. Sci.* **44** (1974) 213.
- 37) X. S. Wang, J. L. Goldberg, N. C. Bartelt, T. L. Einstein and E. D. Williams: *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 2431.
- 38) C. Alfonso, J. C. Heyraud and J. J. Métois: *Surf. Sci.* **262** (1992) 371.
- 39) M. Uwaha: *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** (1988) 1681.
- 40) M. Sato and M. Uwaha: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, No. 4 (1997) in press.
- 41) M. Uwaha, Y. Saito and M. Sato: *J. Cryst. Growth* **146** (1995) 164.
- 42) D. Kandel and J. D. Weeks: *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 3632.
- 43) F. C. Frank: in *Growth and Perfection of Crystals*, ed. R. H. Doremus, B. W. Roberts and D. Turnbull, (John Wiley and Sons, New York) (1958) p. 393.
- 44) D. J. Benney: *J. Math. Phys.* **45** (1966) 150.
- 45) 川原琢治: ソリトンからカオスへ(朝倉, 1993).
- 46) T. Kawahara: *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 380.
- 47) T. Kawahara and M. Takaoka: *Physica D* **39** (1989) 43.
- 48) 市川昌和: 日本結晶学会誌 **33** (1991) 339.
- 49) S. Stoyanov: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L659.
- 50) A. Natori, H. Fujimura and H. Yasunaga: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 1164.
- 51) D. Kandel and E. Kaxiras: *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 1114.
- 52) C. Alfonso, J. C. Heyraud and J. J. Métois: *Surf. Sci. Lett.* **262** (1993) 745.
- 53) E. D. Williams, E. Fu, Y.-N. Yang, K. Kandel and J. D. Weeks: *Surf. Sci.* **336** (1995) L746.
- 54) V. I. Marchenko and A. Ya. Parshin: *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **79** (1980) 257 [*Sov. Phys.-JETP* **52** (1980) 120].
- 55) C. Misbah, O. Pierre-Louis and A. Pimpinelli: *Phys. Rev. B* **51** (1995) 17283.
- 56) J. J. Métois and D. E. Wolf: *Surf. Sci.* **298** (1993) 71.