

報告番号 甲 第 3591 号

学位論文
表面拡散場中での原子ステップの挙動

1996

佐藤正英

①

学位論文

表面拡散場中での原子ステップの挙動

名古屋大学大学院 理学研究科 物理学専攻

佐藤正英

要旨

気相からの微斜面の結晶成長では、吸着原子が結晶表面を拡散した後に、ステップ(原子一層分の厚さの段差)に付き固化することで起こる成長が支配的である。結晶の成長(昇華)によるステップの前進(後退)に伴い、ステップは蛇行したり束を形成(バンチング)したりすることがある。このようなステップの挙動を理解することは、結晶の成長機構を理解し、表面のモルフォロジーを制御する上で重要である。

本研究では、標準的な沿面成長のモデルである Burton, Cabrera および Frank によるモデルにステップ間相互作用を入れて拡張し、表面拡散場中でのステップの挙動について調べた。ステップのバンチングと蛇行について、ステップと結晶表面での原子のやり取りに上段と下段のテラスで非対称性(ステップ・カインेटィクスの非対称性)がある場合と、Si の実験を意識して吸着原子のドリフト流がある場合について考える。

バンチングについては、ステップ・カインेटィクスの非対称性による場合と、外場によって生じる吸着原子のドリフト流による場合の両方について調べた。両方の場合とも、コントロールパラメータ(前者では未飽和度、後者ではドリフトの強さ)が、ステップ間の斥力の相互作用で決まる臨界値を越えると、等間隔な配置が長波長の揺らぎに対して不安定になる。臨界点近傍で非線形効果まで考慮にいれると、ステップ密度の変化は Benney 方程式で記述される。すでに調べられているこの方程式の解の振舞いから、ステップのバンチングの際に等間隔に並ぶ太いステップの束が形成されることが説明できる。

ステップの蛇行については、まだ調べられていない吸着原子のドリフト流の場合について調べた。吸着原子のドリフトの強さが臨界値を越えることで、ステップは長波長の揺らぎに対して Mullins-Sekerka タイプの不安定性を示す。逐減摂動法で非線形効果を考慮すると、ステップの蛇行は時空カオスで有名な蔵本-Sivashinsky 方程式により記述されることが分かった。つまり、蛇行を始めたステップは結晶の異方性が無視できる時には、カオス的な運動をする。

本研究により、ステップの上段と下段のテラスの表面拡散場に非対称性によって、バンチングや蛇行が起きることが明らかになった。不安定化の臨界点近傍での非線形効果を考慮すると、それぞれ長波長の様子を表す連続体の非線形方程式で時間発展が記述できる。バンチングについては Benney 方程式となり、等間隔に並ぶ安定したステップの束の形成が説明できた。また、孤立ステップの蛇行については蔵本-Sivashinsky 方程式となり、カオス的な振舞いをする事が分かった。このように2つの違った方程式が得られるのは、問題となっている空間の方向について、空間反転の対称性がある(ステップに沿った方向)かない(ステップ列の並んでいる方向)かの違いによるものである。

目次

1	はじめに	1
2	Schwoebel 効果による不安定化	4
2.1	モデル	4
2.2	バンチングについて	6
2.2.1	これまでの研究	6
2.2.2	バンチングの起きる機構	7
2.2.3	数値計算	9
2.2.4	線形不安定性	15
2.2.5	連続体近似	17
3	吸着原子のドリフト流による不安定化	23
3.1	モデル	23
3.2	ステップの蛇行	25
3.2.1	蛇行の起きる機構	25
3.2.2	線形不安定性	28
3.2.3	非線形効果	29
3.3	ドリフト流によるバンチング	32
3.3.1	バンチングの起きる機構	32
3.3.2	線形解析と非線形効果	37
4	まとめ	40
A	結晶成長の基礎概念	42
B	微小パラメータでの展開による KS 方程式の導出	47

目次

1.1	ステップの供給源	1
1.2	微斜面とその不安定化	2
2.1	Schwoebel 効果を取り入れたモデルでの結晶表面の模式図	4
2.2	Schwoebel 効果が強い時の吸着原子の分布	9
2.3	ステップの3体の束縛状態	10
2.4	3体の束縛状態の形成されるパラメータ領域	11
2.5	3体束縛状態のできる原子密度	12
2.6	バンチングの時間発展	14
2.7	バンチングの後期段階での結晶の断面図	15
2.8	入射頻度の変化による $\text{Re } \omega_k$ の変化	17
2.9	離散モデルでのステップ密度の時間発展	22
2.10	Benney 方程式でのステップ密度の時間発展	22
3.1	ドリフト流がある時の結晶表面の模式図	24
3.2	ステップの蛇行による原子の流出領域の減少と増加	27
3.3	ステップに沿った揺らぎに対する安定, 不安定の領域	29
3.4	蔵本-Sivashinsky 方程式の数値解	31
3.5	ドリフト流によりバンチングが起きるパラメータ領域	35
3.6	ドリフト流の存在時の吸着原子密度分布	36
A.1	特異面上にできたステップ位置とキック位置	44
A.2	スパイラル成長の模式図	46
A.3	成長様式の違いによる成長速度と駆動力の関係	46

1 はじめに

熱的な揺らぎによるサーマル・ラフニングや、過飽和度の上昇によるカイネティック・ラフニングで荒れた結晶表面では、結晶は付着成長により成長する。この場合には、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、その場で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、低過飽和度のためにカイネティック・ラフニングが支配的でない時には、表面拡散する吸着原子がステップで取り込まれることによる結晶の成長(浴面成長)が起きる。幾何学的に平らな特異面の場合には、結晶表面に現れる二次元核のエッジ(図 1.1(a))や螺旋転位(図 1.1(b))等が、ステップの供給源として考えられる。巨視的なレベルでこのような特異面を得ることは難しく、人工的に作った表面やスパイラル成長などを通して形成される成長表面では、特異面からわずかに傾いて等間隔な直線ステップ列を持った微斜面(図 1.2(a1) (p. 2))が現れることが多い。

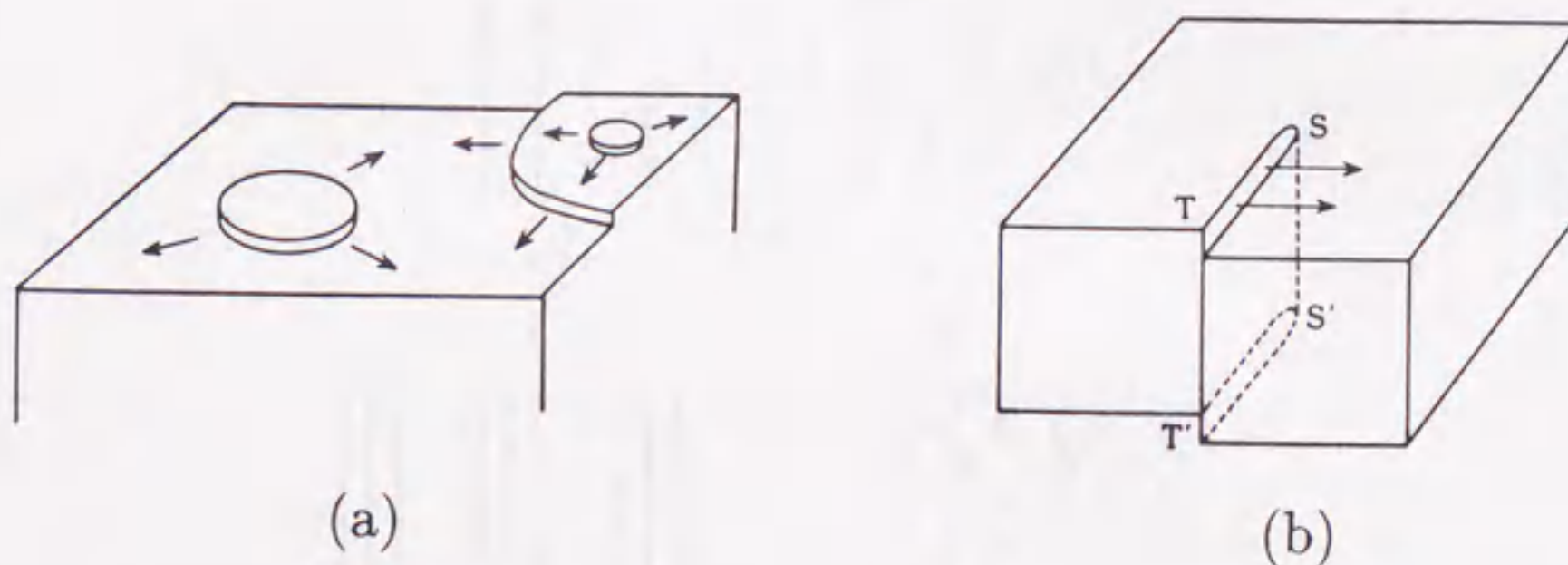


図 1.1: ステップの供給源 [1]. (a) 2次元核の場合, (b) 螺旋転位の場合 (結晶表面に交差した螺旋転位 SS' により生じたステップ ST).

微斜面上を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する。逆に、ステップから原子が流出して表面から蒸発すれば、結晶は昇華し

てステップが後退することになる。平衡時には、ステップへの吸着原子の流入とステップからの固相原子の流出がちょうど釣り合っている。この時には、微斜面上のステップ列は、平均的には直線で等間隔な配置で熱的に揺らいているだけである。一方、ステップへの原子の流入により結晶が成長したり、流出により結晶が昇華する非平衡時には、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る。この際に、前進、または、後退する等間隔な直線ステップ列が不安定になる現象が見られる。不安定化の一つは、等間隔なステップ配置(図 1.2(a2)) が不安定化して、ステップが衝突することで、ステップの密な部分と疎な部分が現れるバンチング(図 1.2(b)) であり、もう一つは、直線ステップが不安定になり、ステップに沿った揺らぎが増幅されて起こるステップの蛇行(図 1.2(c)) である [2].

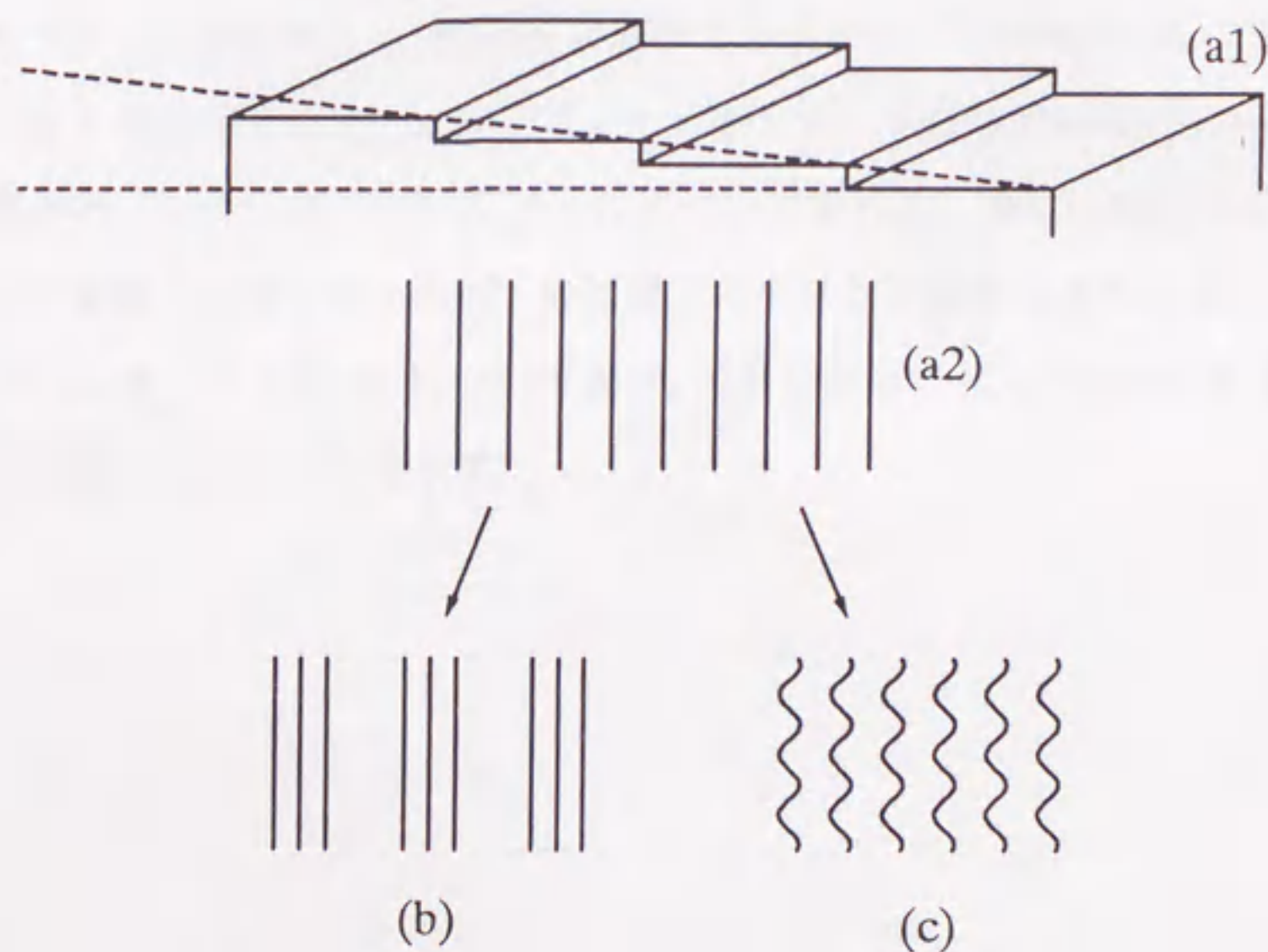


図 1.2: 微斜面とその不安定化. (a1) 微斜面. (a2) 微斜面を上から見た図で等間隔に並ぶ線がステップを表す. (b) ステップ列のバンチング. (c) ステップの蛇行.

以前は、原子一層の厚さを持ったステップについて、短時間での運動を観察することは不可能であった。しかし、最近の電子顕微鏡技術の発達により、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) を通電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 [3, 4] の観察がある。この場合、バンチングは温度と電流の向きに依存しているので、電流で加熱することの効果は大きいと考えられているが、具体的にどのような機構なのかははっきりと分かっているわけではない。原子ステップのバンチング不安定性は、通電加熱時の Si(111) のみで見られる特別な現象ではなく、その他の結晶表面、例えば炭化硅素 (SiC) [5] などでも観察されている。ステップの不安定化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。

本論文では、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] を拡張して、表面拡散場中でのステップの挙動について調べる。まず、一般的に存在する効果として、ステップ・カイネティクスの非対称性 (Schwoebel 効果) [7, 8] がある場合のバンチング不安定性 [9-12] 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流を考慮した場合のステップの蛇行 [13] とバンチング [14-19] について調べ、表面拡散場に非対称性が生じることにより、ステップが不安定になることを示す。

2 Schwoebel 効果による不安定化

2.1 モデル

Burton, Cabrera および Frank によるステップモデル [6] では, 結晶表面上での吸着原子の拡散方程式を解いて, 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. ここで考える結晶表面と吸着原子の様子を模式的に表したのが図 2.1 である.

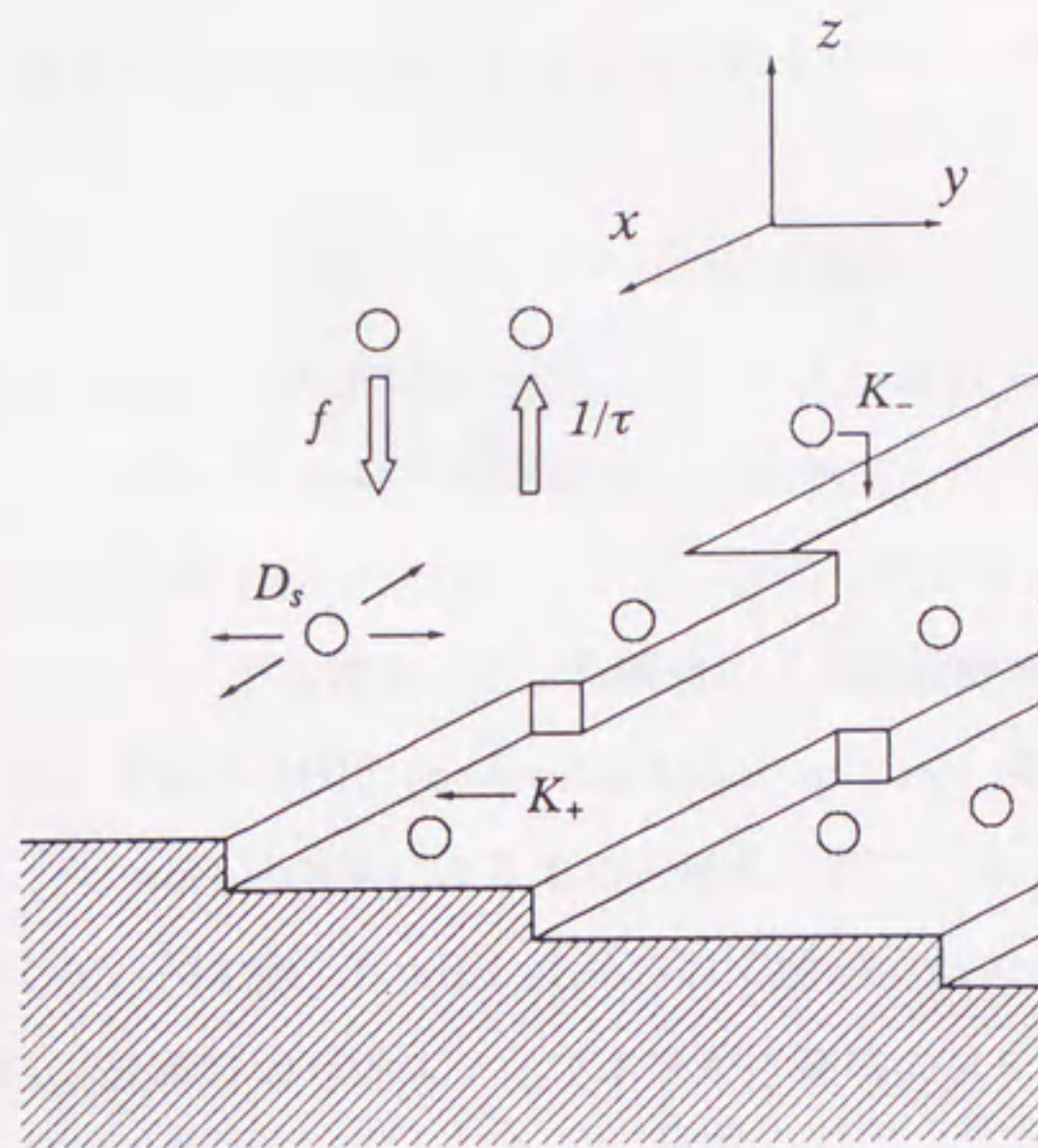


図 2.1: Schwoebel 効果を取り入れたモデルでの結晶表面の模式図

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 $c(\vec{r}, t)$ の従う拡散方程式は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_s \nabla^2 c - \frac{c}{\tau} + F \quad (2.1)$$

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、吸着原子は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、ステップに取り込まれる。逆に、未飽和状態ならば、結晶相の原子がステップから結晶表面に融け出す。この時には、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溶け出す原子の数は、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 [20]

$$\pm D_s \hat{n} \cdot \nabla c|_{\pm} = K_{\pm} (c|_{\pm} - c_{eq}) \quad (2.2)$$

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流入のしやすさを表し、カイネティック係数と呼ばれる。一般的には K_+ と K_- は等しくない。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 [21]。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 [22]。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、緩和によっ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 [23] 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 [24] がある。また、Si(111) 面上に走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて作った、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 [25]。

ステップの前進を微視的に見れば、ステップに離散的に存在するキックでの吸着原子の固化により結晶は成長する。ステップでの原子の取り込みひとつひとつに対応して、時間的

にも空間的にも微視的な運動を取り扱う時には、吸着原子の密度場のようなマクロな量を考えた上記の取り扱い方は不適當である。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に、密度分布の変化と比べてステップの運動が十分に遅いので、与えられた境界条件の下で、吸着原子の密度分布は常に定常状態に成っているとして良い。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((2.1)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

$$v = \Omega K_+(c|_+ - c_{eq}) + \Omega K_-(c|_- - c_{eq}) \quad (2.3)$$

と表せる。実際には、結晶表面上での2次元核や2次元の穴のテラス上での生成や消滅があり、ステップの速度は上式のように簡単に表すことはできない。ここでは、できるだけモデルを簡単にしてステップ・カインティクスの非対称性の効果を明らかにするために、これらの効果を見捨て、直線で同方向を向いたステップが平らなテラスを挟んで並んでいるような結晶表面を考える。

2.2 バンチングについて

2.2.1 これまでの研究

等間隔なステップ配置が不安定になり、結晶表面上にステップが束状になった密な部分と疎な部分が生じ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、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 Mullins と Hirth [26] が示した。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。Bennema と Gilmer [27] はステップへの流入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、非対称性があると、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する不安

定な場合が生じることを示した。これらのモデルは、ステップの速度が隣り合ったステップとの間隔 (テラス) によるとして、具体的にはどのように表せるかについては触れていない。

Burton, Cabrera および Frank によるステップモデルを用いた研究としては、Schwoebel らによるもの [7, 8] がある。彼らは流入の非対称性の原因としてステップでのカイネティクスの非対称性を考え、バンチングに対する線形安定性を調べた。また、van Leeuwen ら [28] は Schwoebel 効果をとりいれたモンテカルロ法で数値シミュレーションを行い、ステップ列のバンチング不安定化について調べている。これらの解析では、ステップ間の直接的な相互作用を考慮していないために、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。しかし、平衡時のステップの揺らぎの観察からは、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確かめられている [29, 30]。この直接的な斥力の相互作用を考慮に入れた研究としては、下段にだけ十分に速く原子の流出がある場合 ($K_- = 0$, $K_+ = \infty$: 片側モデル) は調べられている [9]。この場合、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、ステップは後退しながら対を形成する [9, 10]。ステップの対に単独なステップが衝突すると、球撞きのようが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。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対の束縛状態を作る。数値計算ではステップ対の 3 体の束縛状態まで確認されている [31]。

2.2.2 バンチングの起きる機構

本論文では、ステップ間の斥力の相互作用を考慮して、一般的なステップ・カイネティクスがある場合のバンチングについて調べ、ステップ・カイネティクスの非対称性を変化させることで、ステップ間隔の不安定化の様子が大きく変化することを示す。簡単のために、ステップに沿った揺らぎを考えずに、ステップは直線であるとして考える。位置 y_n にいる n 番目のステップ速度は、(2.1) 式から (2.3) 式までの式を使うことで、上段と下段のテラスの

長さ $l_{n\pm} (\equiv |y_n - y_{n\pm 1}|)$ の関数として

$$v_n = \frac{\Omega D_s [\cosh(l_{n+}/x_s) + \lambda_- \sinh(l_{n+}/x_s)](F\tau - c_n) - (F\tau - c_{n+1})}{x_s (\lambda_+ + \lambda_-) \cosh(l_{n+}/x_s) + (1 + \lambda_+ \lambda_-) \sinh(l_{n+}/x_s)} + \frac{\Omega D_s [\cosh(l_{n-}/x_s) + \lambda_+ \sinh(l_{n-}/x_s)](F\tau - c_n) - (F\tau - c_{n-1})}{x_s (\lambda_+ + \lambda_-) \cosh(l_{n-}/x_s) + (1 + \lambda_+ \lambda_-) \sinh(l_{n-}/x_s)} \quad (2.4)$$

と表せる [9-12]. ここで, $x_s (\equiv \sqrt{D_s \tau})$ は表面拡散距離と呼ばれ, 吸着原子が滞在時間 τ の間に結晶表面上を拡散できる距離を表している. n 番目のステップの平衡原子密度 c_n は, 与えられたステップ配置で, n 番目のステップに結晶表面から拡散して入射する吸着原子と, このステップから出ていく原子が釣り合うときの吸着原子の密度を表している. $\lambda_{\pm} (\equiv D_s/x_s K_{\pm})$ はステップ・カイネティクスの抵抗を表す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している. 以下では, ステップは上段のテラスとの原子のやり取りよりも, 下段のテラスと原子のやり取りがしやすいとする ($\lambda_+ < \lambda_-$). この場合, バンチングはステップが後退している時に生じる.

一本のステップのみが等間隔な配置からずれて, このステップが狭い上段のテラスと広い下段のテラスを持った場合について, バンチングが起きる理由を考える. ステップを動かそうとする効果は, ステップからの原子の流出とステップ間隔を等間隔にするように働く斥力の相互作用の効果であり, ステップでの平衡原子密度の変化として現れる. 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

$$c_n = c_{eq}^0 \left(1 + \frac{\Omega}{k_B T} \frac{\partial \zeta_n}{\partial y_n} \right) \quad (2.5)$$

となる [33]. 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, この力による原子 1 個が固化したときのエネルギー利得で, $\exp(-\Delta \mu / k_B T) \approx 1 - \Delta \mu / k_B T$ 倍だけ平衡原子密度が変化することを (2.5) 式は表している. この直接的な相互作用のほか, ステップは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, 等間隔な配置からずれたことは, 表面拡散場への影響としても現れる. ステップ・カイネティクスの非対称性が強い場合について, 等間隔ステップ列からなる結晶表面での吸着原子の分布を模式的に表すと, 図 2.2 (p. 9) のようになっている.

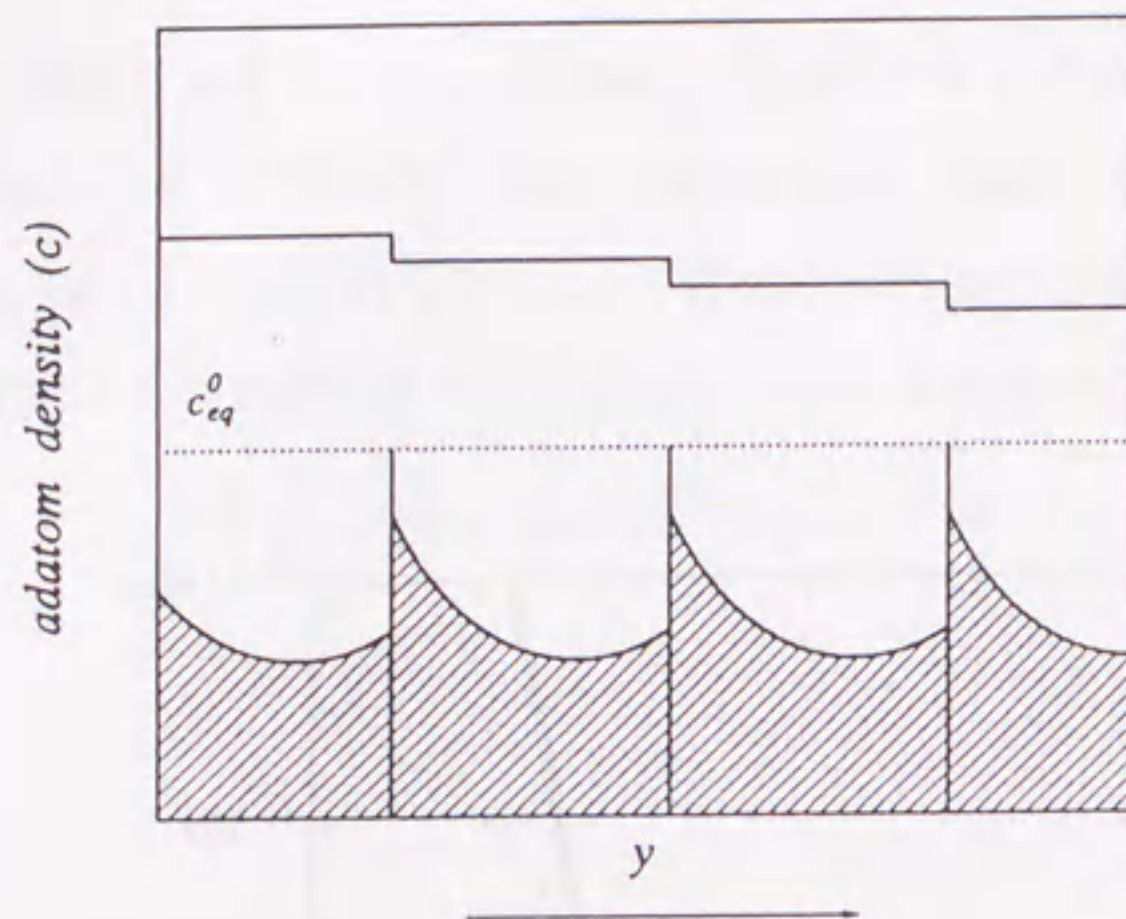


図 2.2: Schwoebel 効果が強い時の未飽和状態での吸着原子の分布.

ステップ位置での吸着原子の密度の勾配は、上段のテラスに対しての勾配よりも、下段のテラスに対しての方が急になっている。したがって、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、未飽和度が臨界値を越えることで後者が勝てば、バンチング不安定化が起きる。

2.2.3 数値計算

ステップ・カイネティクスが両側で十分に速い時には、片側モデルと比べて不安定化の様子が変化することが、(2.4) 式を数値積分して得られた結果から分かる。ここでは、相互作用

として弾性的な斥力の相互作用 [32] を想定して、ステップエネルギーが

$$\zeta_n = \beta + \sum_{j \neq n} \frac{A}{(y_n - y_j)^2} \quad (2.6)$$

と表せるとして数値計算する. (2.6) 式の第 1 項目はステップが孤立している時のエネルギーで, 第 2 項目はステップ間の相互作用の効果である. 数値計算の結果が片側モデルと異なる点としては, 図 2.3 に見られるように, 下段のみへの流出の場合には現れなかった単独なステップの 3 体以上の束縛状態が可能になる [31] ことが挙げられる.

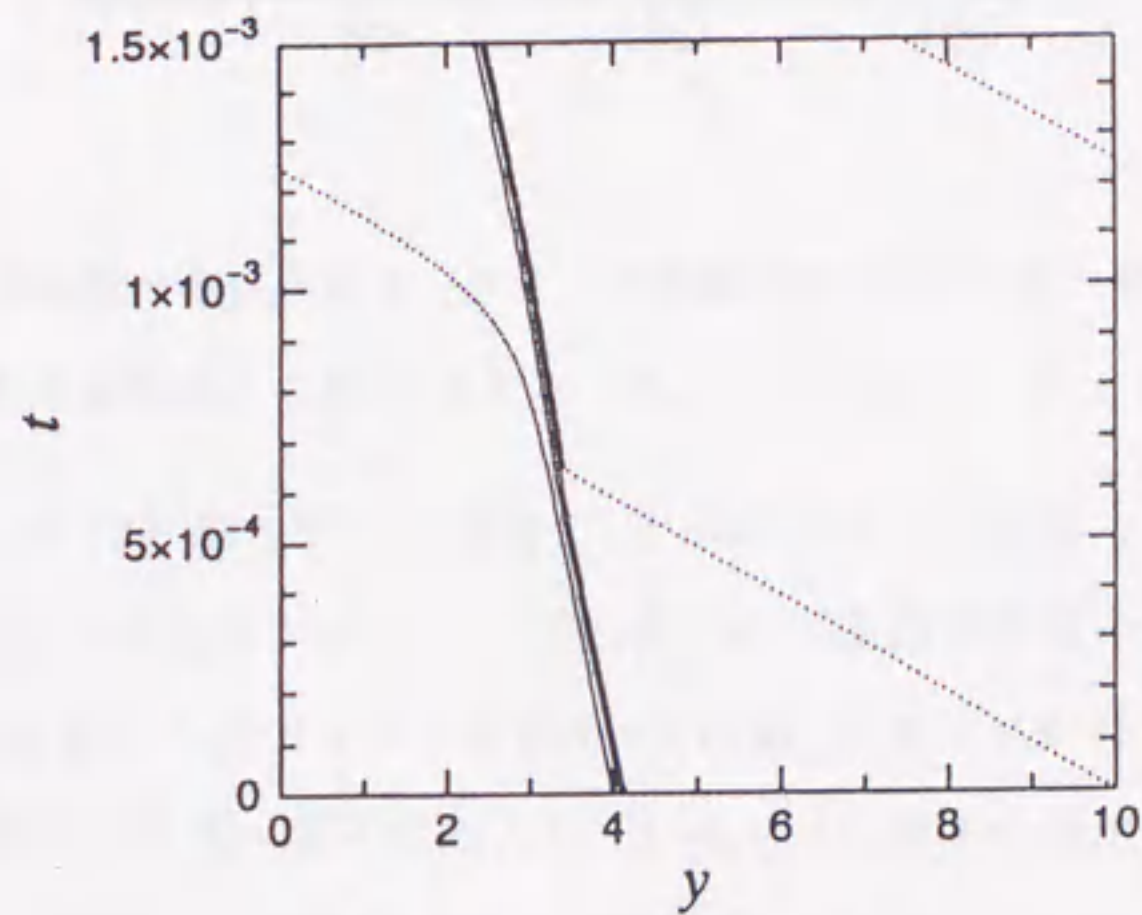


図 2.3: 上段のテラスとの原子のやり取りがある時の 3 体束縛状態の形成. それぞれの線はステップの軌跡を表す. 周期的境界条件で数値計算し, ステップ・カイネティクスの非対称性を示すパラメータは $\lambda_+ = 0$, $\lambda_- = 40$, 無次元化した未飽和度を $\tilde{F} (\equiv k_B T x_s^3 (F\tau - c_{eq}^0) / 2Ac_{eq}^0) = -10^{-4}$ とした. 縦軸は $t_s \equiv \tau x_s^3 k_B T / 2A\Omega^2 c_{eq}^0$ でスケールした時刻, 横軸は x_s でスケールした座標.

3 体の束縛状態ができるステップ・カイネティクスの領域を表しているのが図 2.4 (p. 11) である. 未飽和度が大きくなるほど, 3 体の束縛状態ができるパラメータの領域が広がる. 3 体の束縛状態ができるためには, 非対称性を保ちながらも, 両方のテラスに対するステップ・カイネティック係数が十分に大きいことが必要となっている. 3 体束縛状態ができる機構は, ステップ・カイネティクスの変化による原子密度の分布の変化から定性的に説明でき

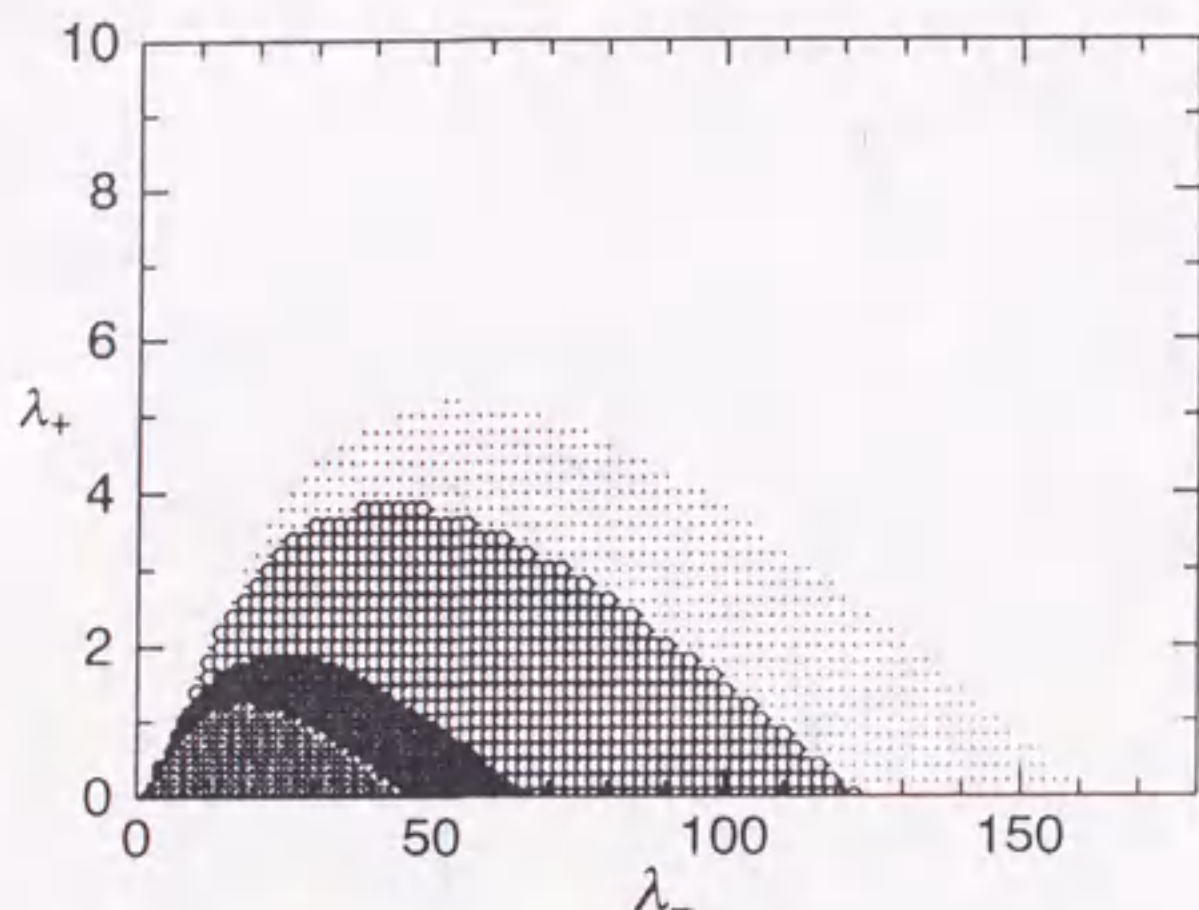


図 2.4: 3 体の束縛状態が形成されるパラメータ領域 [31]. 未飽和度の増加で領域も拡大する, 内側から無次元化した未飽和度 \tilde{F} の値は $-0.8^3 \times 10^4$, -1.0×10^4 , $-1.6^3 \times 10^4$, $-2^3 \times 10^4$.

る. 図 2.5(a) (p.12) は片側モデルの場合に, 3 本のステップがあった時の原子密度の分布を示したものである. それぞれのステップ位置での平衡原子密度の違いは斥力の相互作用から生じる. この配置からステップ 1 の右側 (下段側) のテラスがわずかに広がったとする. ステップ 1 は右側のテラスへ原子を流入しているので, 原子の流出領域が広がることで流入原子量が増加し, ステップの後退速度が増加する. これに対して, ステップ 2 はこのテラスが広がっても原子の流出領域には変化がないのでステップ 1 に追い付くことができなく, この配置は不安定になる. 3 体束縛状態ができるような状態での原子密度の分布を示したのが図 2.5(b) (p. 12) である. この場合には, ステップ 1 には右側から原子が流入するので, 右側のテラスが広がることはステップ 1 への原子の流入量の増加を意味し, ステップ 1 の後退する速度は遅くなる. 一方で, ステップ 2 からは原子が流出している所以, このテラスが広がったことでステップ 2 は原子を流出しやすくなり, 後退速度が増加することになる. 結果として, この場合には構造を安定に保つことができる. ここでは, 配置の微小なずれによる平衡原子密度の変化を考えていなかったが, 基本的にはこのシナリオが成り立っていると考えてよい.

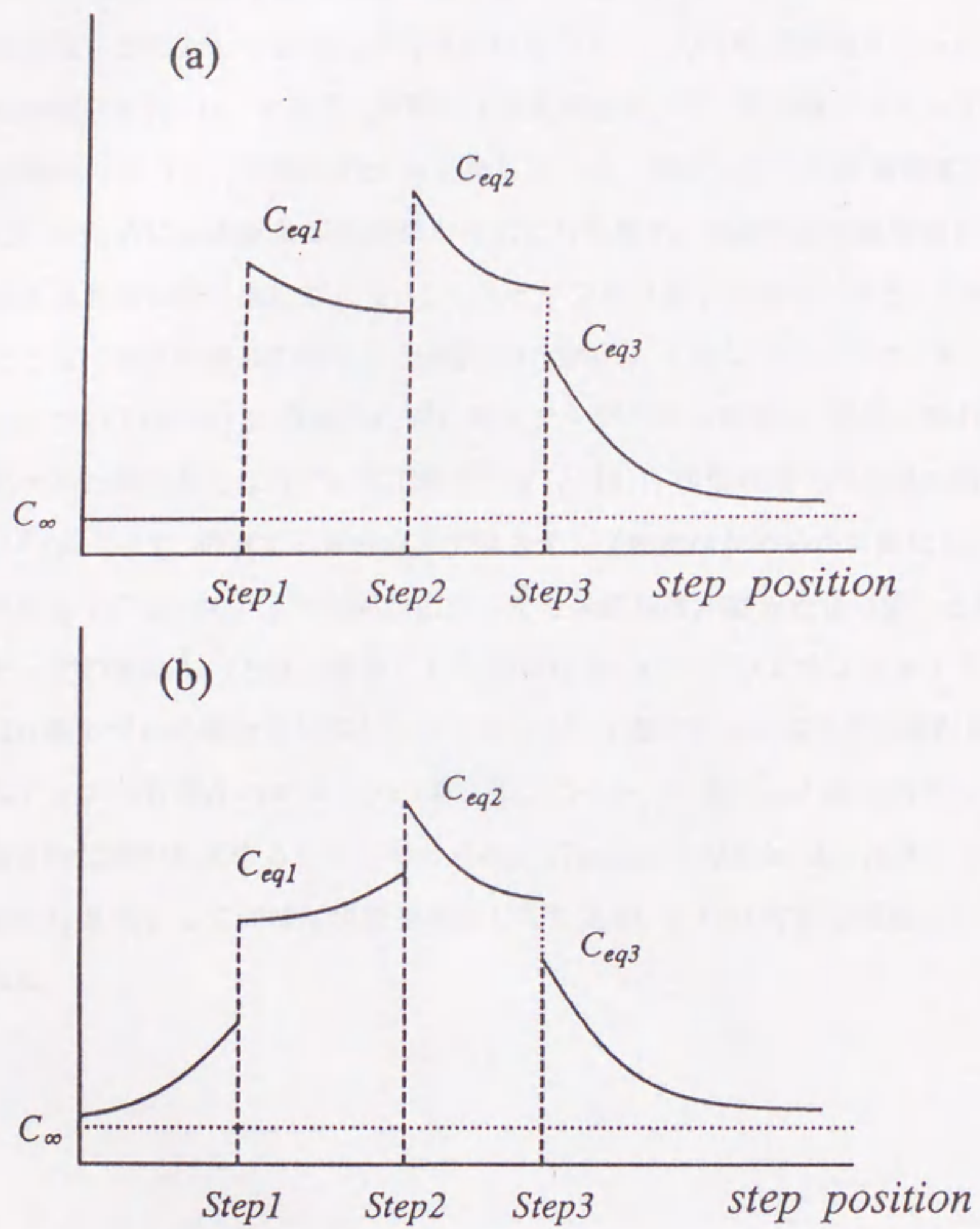


図 2.5: ステップ・カインティクスによる 3 体のステップでの原子密度の変化 [31]. (a) 片側モデルでの原子密度の分布, (b) 両側モデルで 3 体束縛状態ができる時の原子密度の分布.

ステップ・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、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 [11]. この時の等間隔ステップ列の運動を表したのが図 2.6 (p. 14) である. 周期的な境界条件の下で、等間隔なステップ配置からランダムに微小にずらした初期状態から出発している. 無次元化した未飽和度が、臨界値 \hat{f}_c を越えているために表面拡散場の効果が斥力に打ち勝ち、未飽和度の臨界値からのずれにより決まる長波長の揺らぎに対して、このステップ列は最も不安定になる. 不安定化後には、時間とともに特定の波数の揺らぎが選択的に増幅し、大きなステップの“束”が等間隔に現れる (図 2.6(a) (p. 14)). 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 (図 2.6(b) (p. 14)). 後期段階での結晶の断面を示したのが図 2.7 (p. 15) 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 [34]. このような大きなステップの束の形成は片側モデルの場合とは異なる点であるが、片側モデルの場合と同様な現象としては、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きることが挙げられる. Kandel と Weeks [35] 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出しているが、これは特別な仮定なしに導かれる現象である.

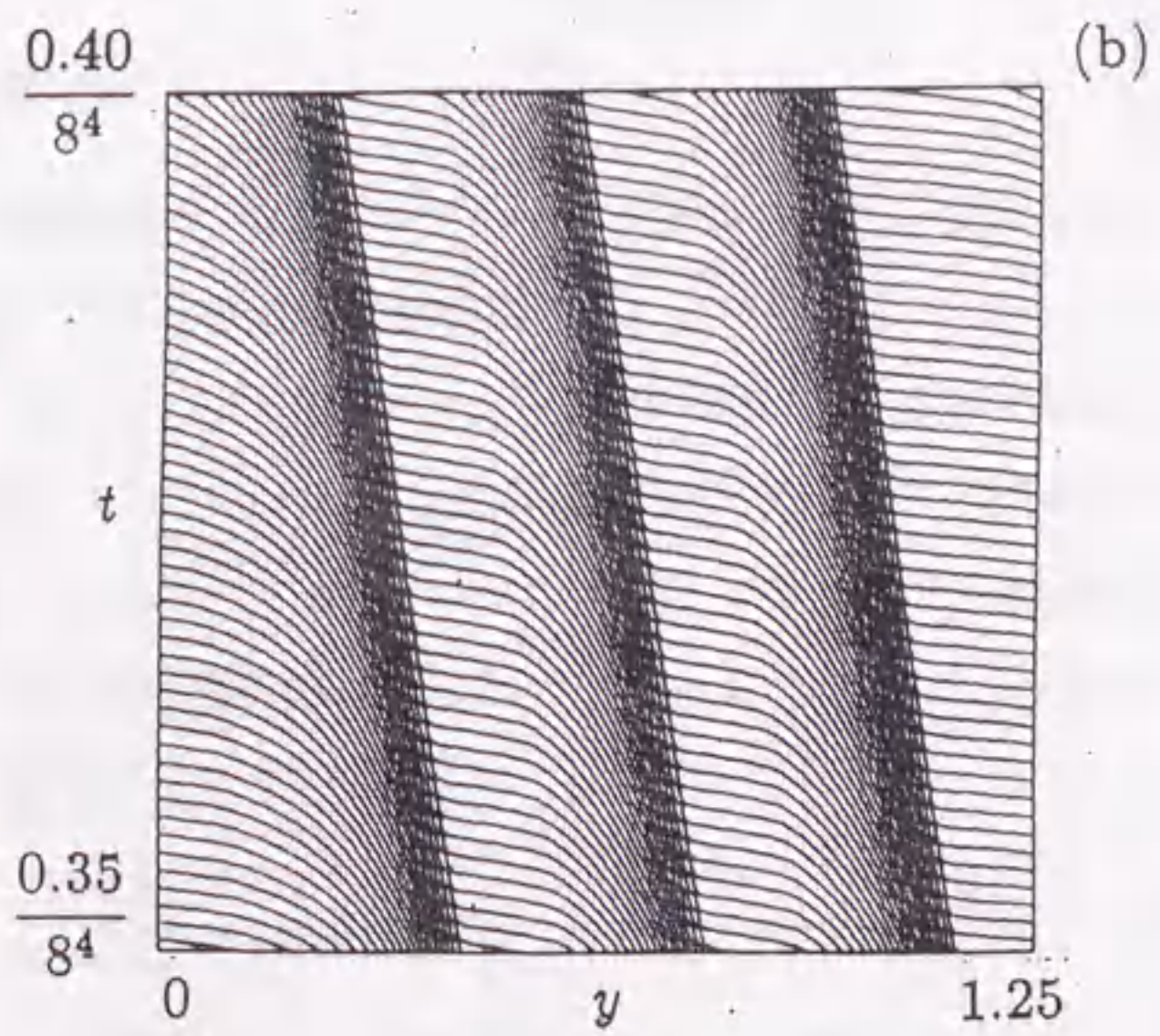
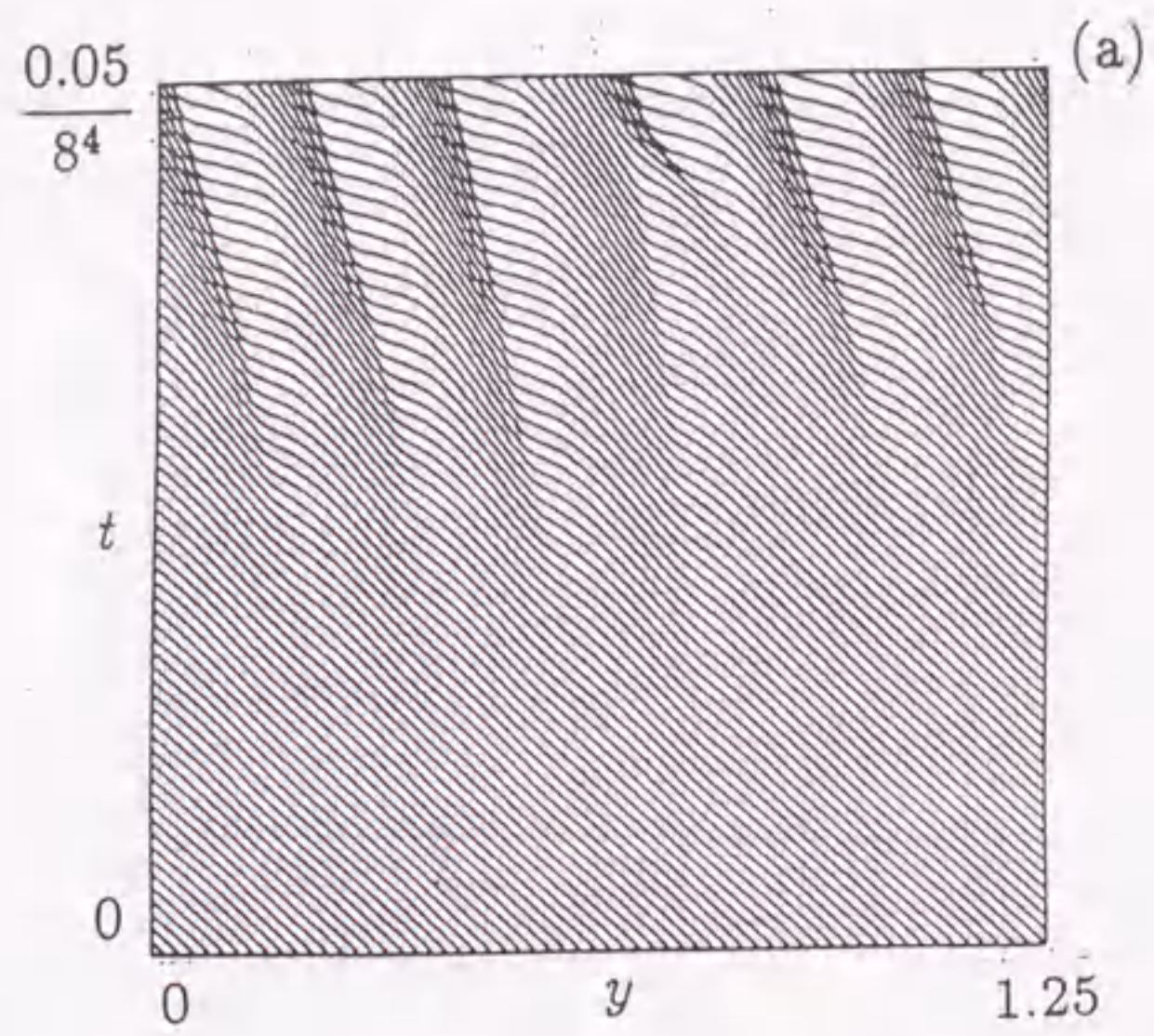


図 2.6: 60 本のステップでのバンチング不安定化の様子 [11]. パラメータは, $\lambda_+ = 1, \lambda_- = 10$, 無次元化した未飽和度 $\bar{F} = -8^3 \times 10^4$. (a) 初期段階 (b) 後期段階. 図 2.3 同様に, 縦軸は無次元化した時間, 横軸は無次元化した座標.

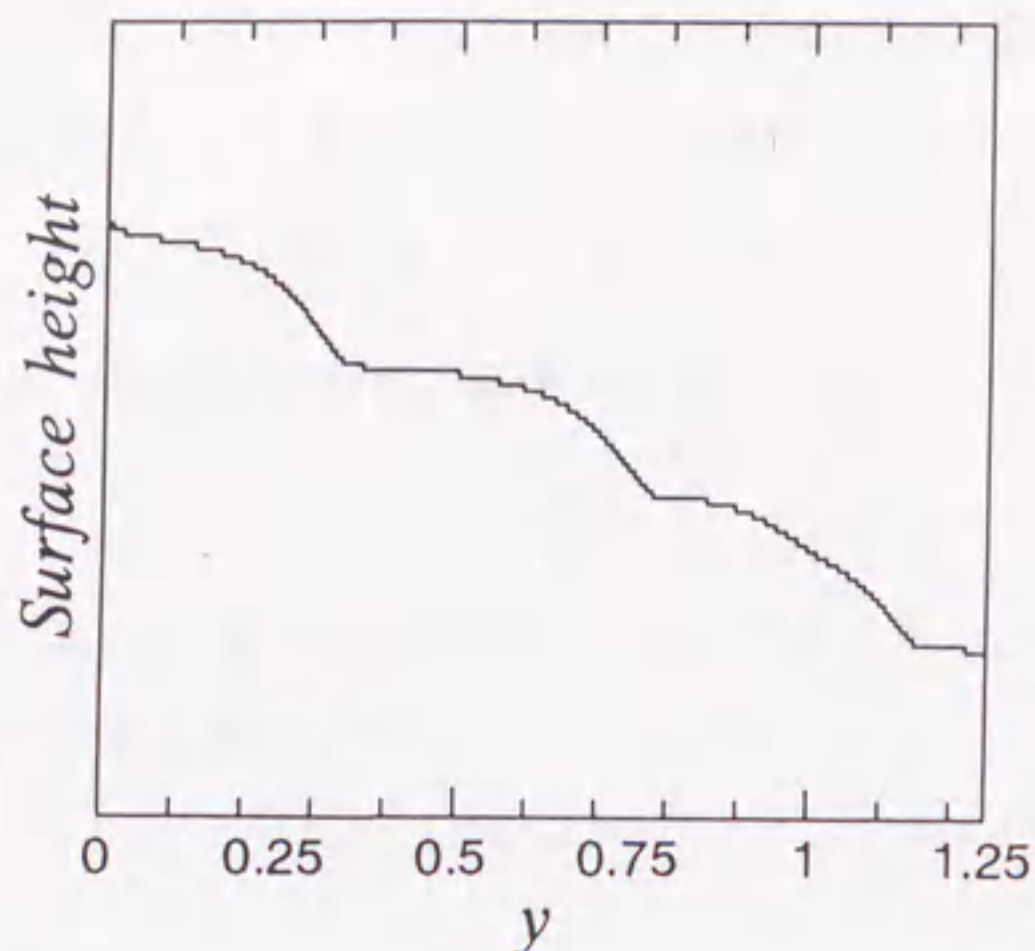


図 2.7: バンチングの後期段階での結晶の断面図.

2.2.4 線形不安定性

不安定化の初期段階で、特定の波数の揺らぎが選択的に増幅することは、波数 k を持つ微小な揺らぎに対する増幅率 ω_k の関係を調べることで分かる。ステップがステップ間隔 l で等間隔に並んでいたとすれば、全てのステップは等速度 v_0 で運動するので、時刻 t におけるステップの位置は $y_n = nl + v_0 t$ と表せる。 n 番目のステップに、等間隔な位置で波数 k の微小な揺らぎ $\delta y_n(t) = \delta y_k e^{iknl + \omega_k t}$ が加わったとする。テラス幅 l が表面拡散距離 x_s に比べて十分に狭い場合、揺らぎの増幅率 ω_k と波数 k の関係は、ステップの速度の式 (2.4) を l/x_s について展開して計算することで、

$$\frac{\omega_k}{\Omega F_{eq}^0} = \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \frac{F - F_{eq}^0}{F_{eq}^0} (1 - \cos kl) - \frac{4}{\lambda_+ + \lambda_-} \frac{\Omega x_s \phi''(l)}{K_B T} (1 - \cos kl)^2 - \frac{2\Omega l \phi''(l)}{K_B T} \left[1 - 2 \frac{1 + \lambda_+ \lambda_-}{(\lambda_+ + \lambda_-)^2} (1 - \cos kl) \right] (1 - \cos kl) + i \frac{F - F_{eq}^0}{F_{eq}^0} \sin kl \quad (2.7)$$

と表せる [11]. ここで、 $F_{eq}^0 \equiv c_{eq}^0 / \tau$ である。 $\phi(l)$ はステップエネルギーの相互作用による部分で、数値計算で用いた弾性的な斥力の相互作用 (2.6) なら $\phi(l) = Al^{-2}$ となる。 ω_k の実部が揺らぎの振幅の増幅率を表している。隣のステップとの逆位相が最も不安定になる片側モデルの場合は、 $\lambda_+ = 0$, $\lambda_- = \infty$ となるので、不安定化が起きる時には逆位相 ($kl = \pi$) が最

も増幅率が大きくなっていることが(2.7)式から分かる. 揺らぎの波長に比べてステップ間隔が十分に小さいならば, (2.7)式を kl について展開することで, ω_k の実部は

$$\text{Re } \omega_k = -\alpha_2 k^2 - \alpha_4 k^4 + \dots \quad (2.8)$$

と表すことができる. l が十分に小さい場合を考えているので, α_4 は

$$\alpha_4 = \frac{F_{eq}^0 x_s \Omega^2 l^4 \phi''(l)}{(\lambda_+ + \lambda_-) k_B T} \quad (2.9)$$

となり, 未飽和度にはよらずに斥力の相互作用のみで表せる. α_4 は正になるのでステップ間隔を等間隔にしようとする働きをする. 一方, α_2 は

$$\alpha_2 = -\frac{\Omega F_{eq}^0 l^2}{2} \left(\frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \frac{F - F_{eq}^0}{F_{eq}^0} - \frac{2\Omega l \phi''(l)}{k_B T} \right) \quad (2.10)$$

と表される. $\lambda_+ < \lambda_-$ の場合には, 入射頻度 F が

$$\frac{F_c - F_{eq}^0}{F_{eq}^0} = -2 \frac{\lambda_+ + \lambda_-}{\lambda_+ - \lambda_-} \frac{\Omega l \phi''(l)}{k_B T} \quad (2.11)$$

で決まる臨界値 $F_c (< F_{eq}^0)$ よりも小さくなると, α_2 が負になり, 等間隔なステップ配置は不安定になる (図 2.8 (p. 17)). 最も不安定になる揺らぎの波数は $k_{max} = \sqrt{|\alpha_2/2\alpha_4|}$ で与えられ, $\phi(l) = Al^{-2}$ として数値計算した図 2.6 (p. 14) に見られる揺らぎの波数とほぼ一致している. F が F_c 近傍では $k_{max} \sim 0$ となり長波長の揺らぎに対して不安定になることが分かる. k_{max} の値は F の臨界値からのずれが大きくなるにしたがって増加し,

$$\frac{F - F_{eq}^0}{F_{eq}^0} \geq \frac{16}{\lambda_+ - \lambda_-} \frac{\Omega x_s}{k_B T} \phi''(l) \quad (2.12)$$

となると, 片側モデルと同様に初期段階にステップ対を形成するようになる. ω_k の虚部は増幅した波の伝播へ寄与し, $-\text{Im } \omega_k/k$ はステップに対する密度波の位相速度を表す. $l \ll x_s$ の場合には, l/x_s の 1 次のオーダーまで考慮すると, ステップ間隔 l で等間隔に並んだ直線ステップが動く速度は

$$v_0 = \Omega(F - F_{eq}^0)l \quad (2.13)$$

と表せる. したがって, l/x_s の 1 次のオーダーまで考慮しただけでは, 不安定化により生じたステップ密度の密度波は実験室系では静止して見える. 図 2.6 (p. 14) では, ステップ密度の揺らぎがステップと同じ方向にゆっくり動いているが, これは l/x_s の高次の効果から生じるものである.

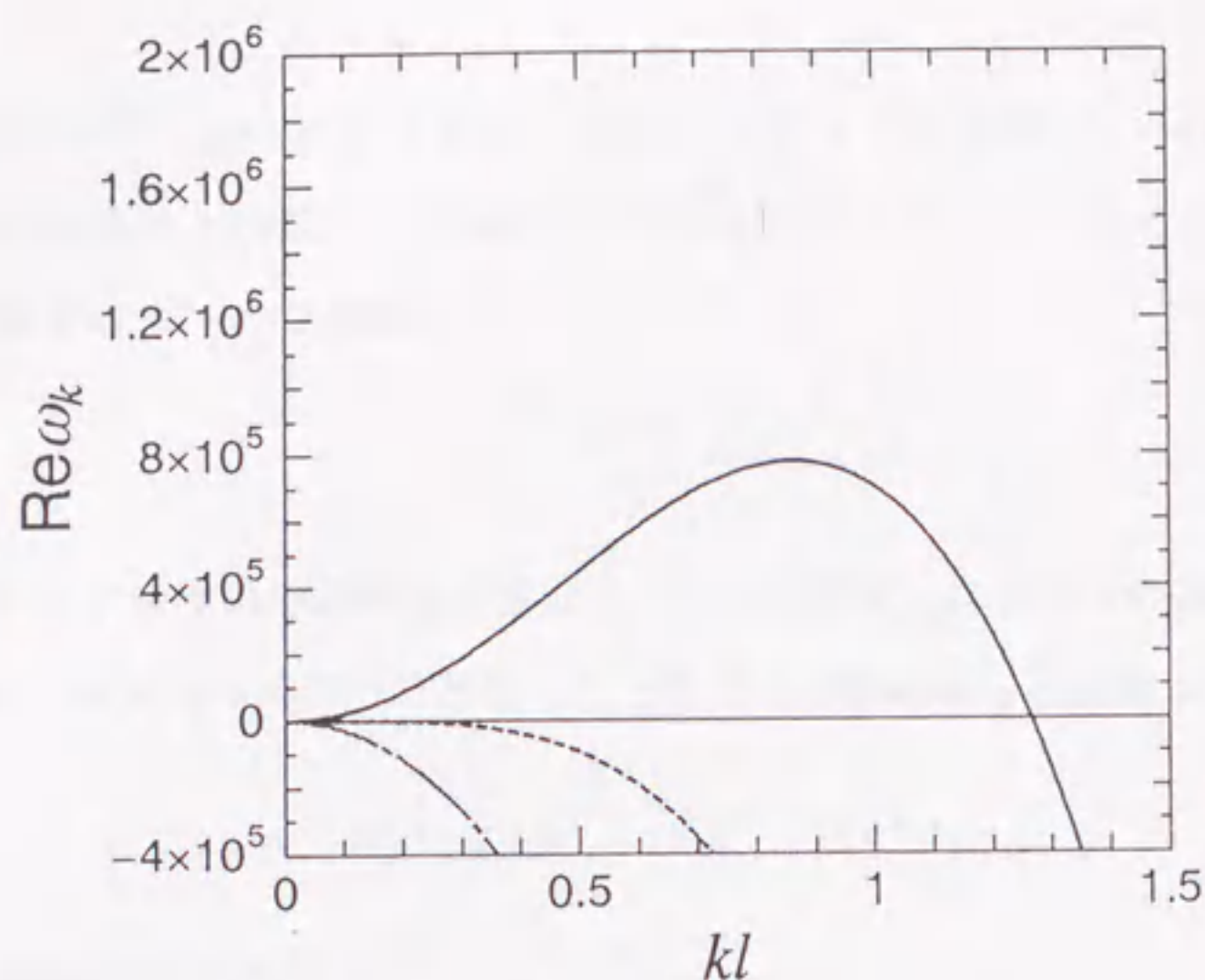


図 2.8: 斥力の相互作用として A/l^2 とした時の ω_k の実部の変化. 線の違いは入射頻度の違いを表す. 縦軸と横軸にはそれぞれスケールした変数を用いている.

2.2.5 連続体近似

不安定化を起こす臨界点の近くでは, 選択的に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 [36]. 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. ステップ間隔が表面拡散距離に比べて十分に狭いので, (2.4) 式をステップ間隔で展開する. 次に, ステップの番号を連続的な変数とみなして, ステップの番号の差分を微分に置き換えて

$$l_{\pm} \approx l \pm \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 y}{\partial n^2} + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 y}{\partial n^3} \pm \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 y}{\partial n^4} + \dots \quad (2.14)$$

と展開する. l はもともとは局所的なテラス幅を表すが, 連続体近似を行なうので, その逆数 $\rho (\equiv l^{-1})$ はステップの密度を表すことになる. ステップの番号 n についての微分は座標 y についての微分と

$$\frac{\partial}{\partial n} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial y} \quad (2.15)$$

という関係があるので、(2.4) 式で表せる n 番目のステップの速度が、ある場所でのステップの密度、および座標により微分したものの関数 ($v = v(\rho, \rho', \rho'', \dots)$) として表せる。ここで、ステップの密度についての連続の式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} = 0 \quad (2.16)$$

を考えれば、ステップ密度の時間発展が分かる。平均の密度 ρ_0 に波数 k の微小な揺らぎが加わり、密度が $\rho(y, t) = \rho_0 + \delta \rho e^{iky + \omega_k t}$ となったとすると、増幅率 ω_k と波数 k の間には

$$\omega_k = -i\beta_1 k - \beta_2 k^2 - i\beta_3 k^3 - \beta_4 k^4 + \dots \quad (2.17)$$

という形の分散関係が得られる [12].

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 $\zeta(\rho)$ として表せるとする。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す $d\zeta/d\rho_0$ を用いることで、系の短波長の揺らぎに対する振舞を決める k^4 の係数の β_4 は

$$\beta_4 = \frac{1}{\lambda_+ + \lambda_-} \frac{\Omega^2 x_s c_{eq}^0}{\rho_0 \tau k_B T} \frac{d\zeta}{d\rho_0} \quad (2.18)$$

と表せる。これは常に正になっているので、系は短波長の揺らぎに対しては常に安定になっている。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、(2.17) 式の k^2 の係数 β_2 が正か負かにより決まる。 β_2 は

$$\beta_2 = \frac{\Omega c_{eq}^0}{\tau \rho_0^2} \left(\frac{\rho_0^2 \Omega}{k_B T} \frac{d\zeta}{d\rho_0} + \frac{1}{2!} \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda_- + \lambda_+} \frac{F - F_{eq}^0}{F_{eq}^0} \right) \quad (2.19)$$

で与えられる。 $\lambda_- > \lambda_+$ ならば、昇華が入射頻度と斥力の相互作用の強さで決まる臨界値を越えて強くなると、 $\beta_2 < 0$ 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

$$\frac{F_c - F_{eq}^0}{F_{eq}^0} = -2 \frac{\lambda_- + \lambda_+}{\lambda_- - \lambda_+} \frac{\Omega \rho_0^2}{k_B T} \frac{d\zeta}{d\rho_0} \quad (2.20)$$

となるが、この結果は、 $\phi(l)$ と ζ の関係 $d\zeta/d\rho = l^3 \phi''(l)$ を考慮すると (2.11) 式と等しいことが分かる。

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、後に第3.2節で触れるステップの蛇行の場合と同じである。ステップの蛇行と違うのは、 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ところである。等間隔ステップ列でのステップの速度 v は l/x_s の一次のオーダーであるのに対して β_1 は

$$\beta_1 = \frac{\lambda_+ \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \frac{\Omega(F - F_{eq}^0)}{x_s \rho_0^2} \quad (2.21)$$

なので β_1 は l/x_s の2次のオーダーとなる。したがって、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。線形解析からは 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 $\beta_1 - \beta_3 k_{max}^2$ で運動することになる。ただし、 β_3 は

$$\beta_3 = \frac{\Omega(F - F_{eq}^0)}{3! \rho_0^3} \quad (2.22)$$

で定義される。ここでは、 β_1 が負になっているので、密度波は個々のステップと同じく負の方向に動き、短波長のモードの方が速い。これは、図2.6 (p. 14) の様子と一致している。

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なので、非線形効果を考慮に入れる必要がある。ステップ密度平均値からのずれ $\tilde{\rho} (\equiv \rho - \rho_0)$ の従う線形の時間発展の式は、(2.17) 式から

$$\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = -\beta_1 \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial y} + \beta_2 \frac{\partial^2 \tilde{\rho}}{\partial y^2} + \beta_3 \frac{\partial^3 \tilde{\rho}}{\partial y^3} - \beta_4 \frac{\partial^4 \tilde{\rho}}{\partial y^4} \quad (2.23)$$

と表すことができる。ステップ密度の運動の式が連続の式(2.16)から得られることを考えると、上式に加えるべき非線形項としては、

$$\tilde{\rho} \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial y}, \left(\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial y} \right)^2, \tilde{\rho}^2 \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial y}, \dots \quad (2.24)$$

などが考えられる。等間隔なステップ列が不安定化すると、選択的に成長する揺らぎの波数は、線形不安定性から k_{max} であると期待される。したがって、密度の揺らぎの振幅を $\delta\rho$ とすれば、それぞれの非線形項の大きさは

$$\tilde{\rho} \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial y} \sim (\delta\rho)^2 k_{max}, \left(\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial y} \right)^2 \sim (\delta\rho)^2 k_{max}^2, \tilde{\rho}^2 \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial y} \sim (\delta\rho)^3 k_{max}^2, \dots \quad (2.25)$$

と見積もることができる。不安定化の臨界点近傍では k_{max} は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としては、 $\dot{\rho}(\partial\dot{\rho}/\partial y)$ の形をした非線形項である。この項の係数は、ステップ速度が ρ' 、 ρ'' などステップ密度の微分には依らず、ステップ密度のみの関数 ($v = v(\rho)$) であるとするこゝで得られる。 $v = v(\rho)$ とした場合、

$$\frac{\partial(\rho v(\rho))}{\partial y} = \left[\rho_0 \frac{dv}{d\rho_0} + v(\rho_0) \right] \frac{\partial\dot{\rho}}{\partial y} + \left[\rho_0 \frac{d^2v}{d\rho_0^2} + 2 \frac{dv}{d\rho_0} \right] \dot{\rho} \frac{\partial\dot{\rho}}{\partial y} + \dots \quad (2.26)$$

となるので、非線形項を考慮にいたしたステップ密度の時間発展の式は、

$$\frac{\partial\dot{\rho}}{\partial t} = -\beta_1 \frac{\partial\dot{\rho}}{\partial y} + \beta_2 \frac{\partial^2\dot{\rho}}{\partial y^2} + \beta_3 \frac{\partial^3\dot{\rho}}{\partial y^3} - \beta_4 \frac{\partial^4\dot{\rho}}{\partial y^4} + \left[\rho_0 \frac{d^2v}{d\rho_0^2} + 2 \frac{dv}{d\rho_0} \right] \dot{\rho} \frac{\partial\dot{\rho}}{\partial y} \quad (2.27)$$

となる。ステップの速度がステップ密度だけの関数であると考えるのは、離散的に表したステップの速度で $l_{\pm} = l$ とすることと同じである。非線形項はステップ速度の l/x_s の2次のオーダーまで考えた時に初めて現れ、

$$\rho_0 \frac{d^2v}{d\rho_0^2} + 2 \frac{dv}{d\rho_0} = -2 \frac{\Omega \lambda_+ \lambda_- (F - F_{eq})}{x_s \rho_0 (\lambda_+ + \lambda_-)} \quad (2.28)$$

となる。(2.27) 式の β_2 は F の変化にともない (2.19) 式に従って変化するので、不安定化後の特徴的な波長 k_{max} も変わる。そこで、臨界値近傍で微小なパラメータ

$$\epsilon \equiv \frac{F_c - F}{F_c - F_{eq}} \quad (2.29)$$

を導入して

$$N \equiv \frac{4\lambda_+ \lambda_- \epsilon^{3/2} (\rho - \rho_0)}{(\lambda_- - \lambda_+) \sqrt{(\lambda_- + \lambda_+) x_s \rho_0^3}} \quad (2.30)$$

$$T \equiv (\lambda_+ + \lambda_-) \frac{\Omega^2 \rho_0 F_{eq}}{x_s k_B T} \frac{d\zeta}{d\rho_0} \epsilon^2 t \quad (2.31)$$

$$Y \equiv \sqrt{(\lambda_+ + \lambda_-) \rho_0 x_s \epsilon} \left[\frac{y}{x_s} - \frac{\lambda_+ \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \frac{\Omega (F - F_{eq})}{x_s^2 \rho_0^2} t \right] \quad (2.32)$$

で定義される無次元化したステップ密度の平均値からの揺らぎ N 、無次元化した時間 T と座標 Y を用いて式を整理する。(2.27) 式は

$$\frac{\partial N}{\partial T} + \frac{\partial^4 N}{\partial Y^4} + \frac{\partial^2 N}{\partial Y^2} + N \frac{\partial N}{\partial Y} + \delta \frac{\partial^3 N}{\partial Y^3} = 0, \quad (2.33)$$

ただし

$$\delta \equiv \frac{1}{3} \frac{\lambda_- + \lambda_+}{\lambda_- - \lambda_+} \sqrt{\frac{\lambda_- + \lambda_+}{\epsilon \rho_0 v_s}} \quad (2.34)$$

と、パラメータを3階微分の係数だけにして表すことができる [12].

(2.33) 式は Benney 方程式 [37] と呼ばれる. $\delta = 0$ とした式は, 後に第 3.2 節 (ステップの蛇行) で取り扱う, カオス解で有名な蔵本-Sivashinsky (KS) 方程式 (3.17) と同等である. (2.33) 式は (3.17) 式の非線形項の符号を変えて, X で微分し $X \rightarrow Y$, $\partial H / \partial Y \rightarrow N$ としたものとなっている. (2.33) 式では, $\delta \rightarrow \infty$ 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), この式は, 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. このように, 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 [38]. Benney 方程式は川原ら [39, 40] 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. 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.

臨界点からのずれを示すパラメータ ϵ は δ の中に現れており, この式からは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はずれにより変化することになる. 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定常的なステップ密度の平均値からのずれ (図 2.9 (p.22)) は, 対応するパラメータでの Benney 方程式の波形 (図 2.10 (p. 22)) と良く似ている.

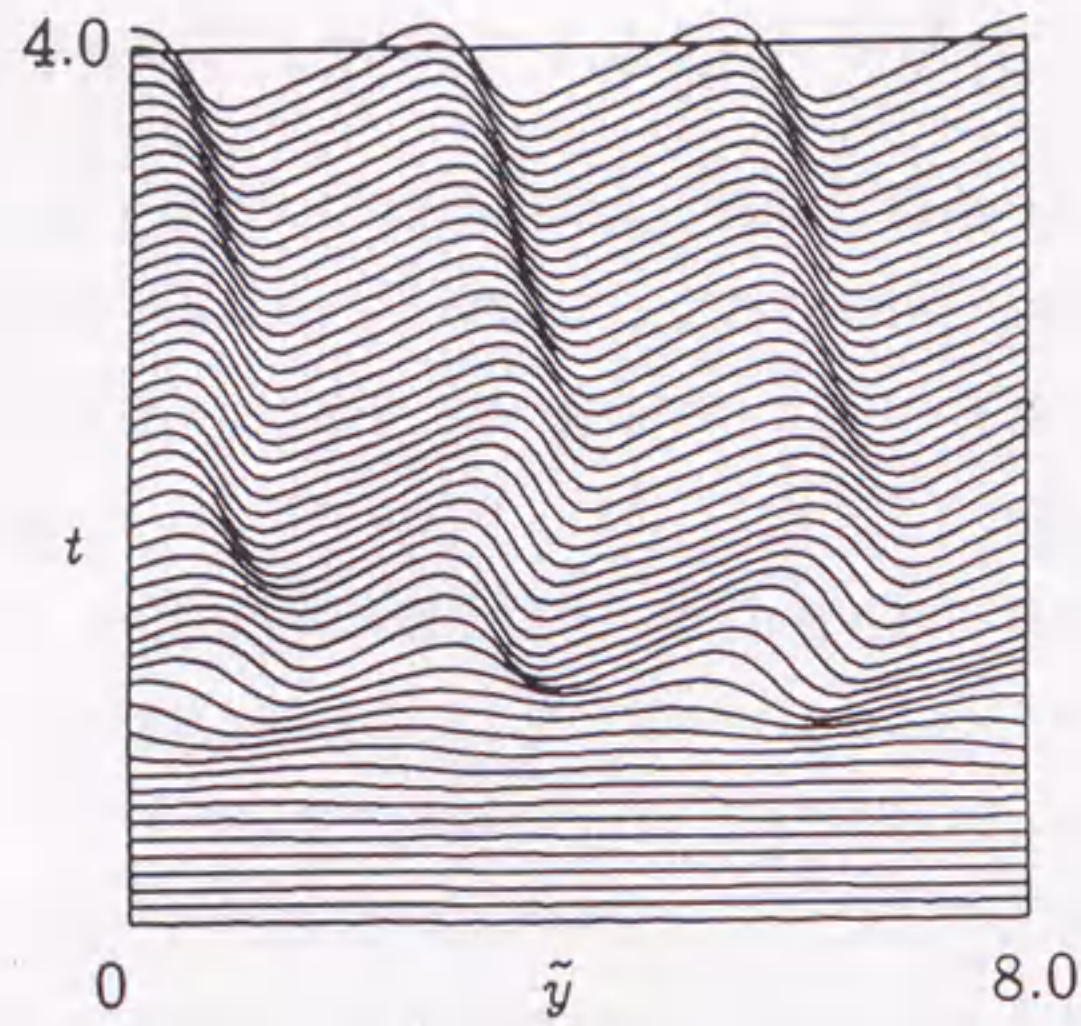


図 2.9: 周期的境界条件で微小なランダムな初期条件からの離散モデルでのステップ密度の時間発展の数値解 [12]. 各曲線での平均位置が時刻を表している. パラメータは, $\lambda_- = 1$, $\lambda_+ = 10$, 無次元化した未飽和度の値は $\bar{f} = -4.8 \times 10^3$. 縦軸は無次元化した時刻, 横軸は無次元化した座標.

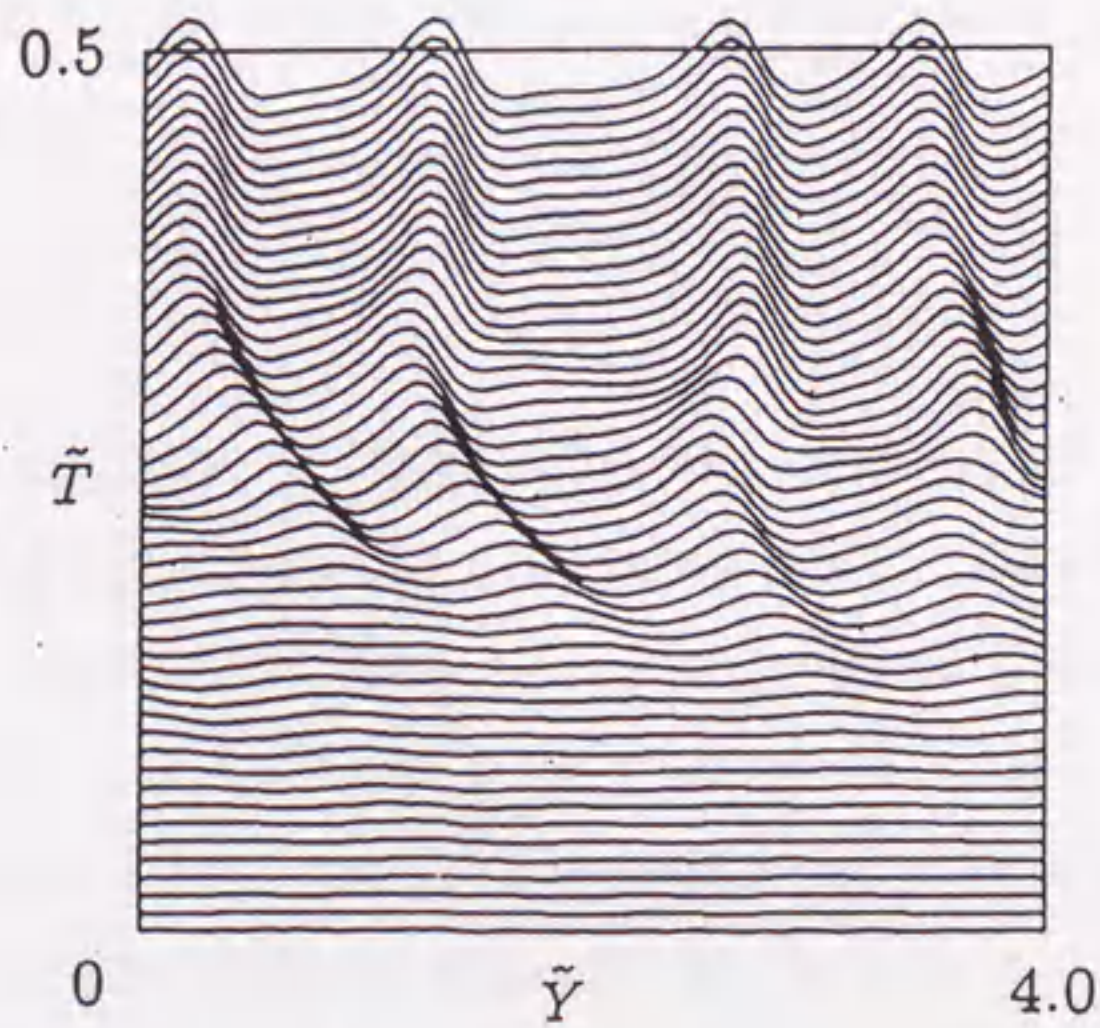


図 2.10: 周期的境界条件で微小なランダムな初期条件からの Benney 方程式の数値解 [12]. $\lambda_- = 1$, $\lambda_+ = 10$, $x_s \rho_0 = 8.0$, $\epsilon = 0.218$ で図 2.9 のパラメータに対応している.

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り生じる、表面原子のドリフト流の効果があり、こちらの方が重要だと考えられている。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(011)微斜面の場合には、もともと同等に有った(2×1)ドメインと(1×2)ドメインが、通電加熱することでほぼ単一な一方のドメインで構成されるようになり、十分に狭くなったもう片方のドメインのテラスを挟んで、単原子層ステップが対を生成するのが観察されている[41]。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の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[42, 43]。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)構造の時に行なわれており、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、Si(111)面を念頭において、吸着原子のドリフトの効果を取り入れたモデルについて、ステップの蛇行とバンチングについて調べる。

3.1 モデル

ここでは、Stoyanov [14, 15] や名取 [16] らが用いたのと同じステップモデルを用いる。結晶表面の様子を表したのが図 3.1である。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 $Z_d e$ と電流による原子の散乱からの寄与 $Z_w e$ との和からなる有効電荷 $Z_e (= Z_d e + Z_w e)$ を用いて、 $f = Z_e E$

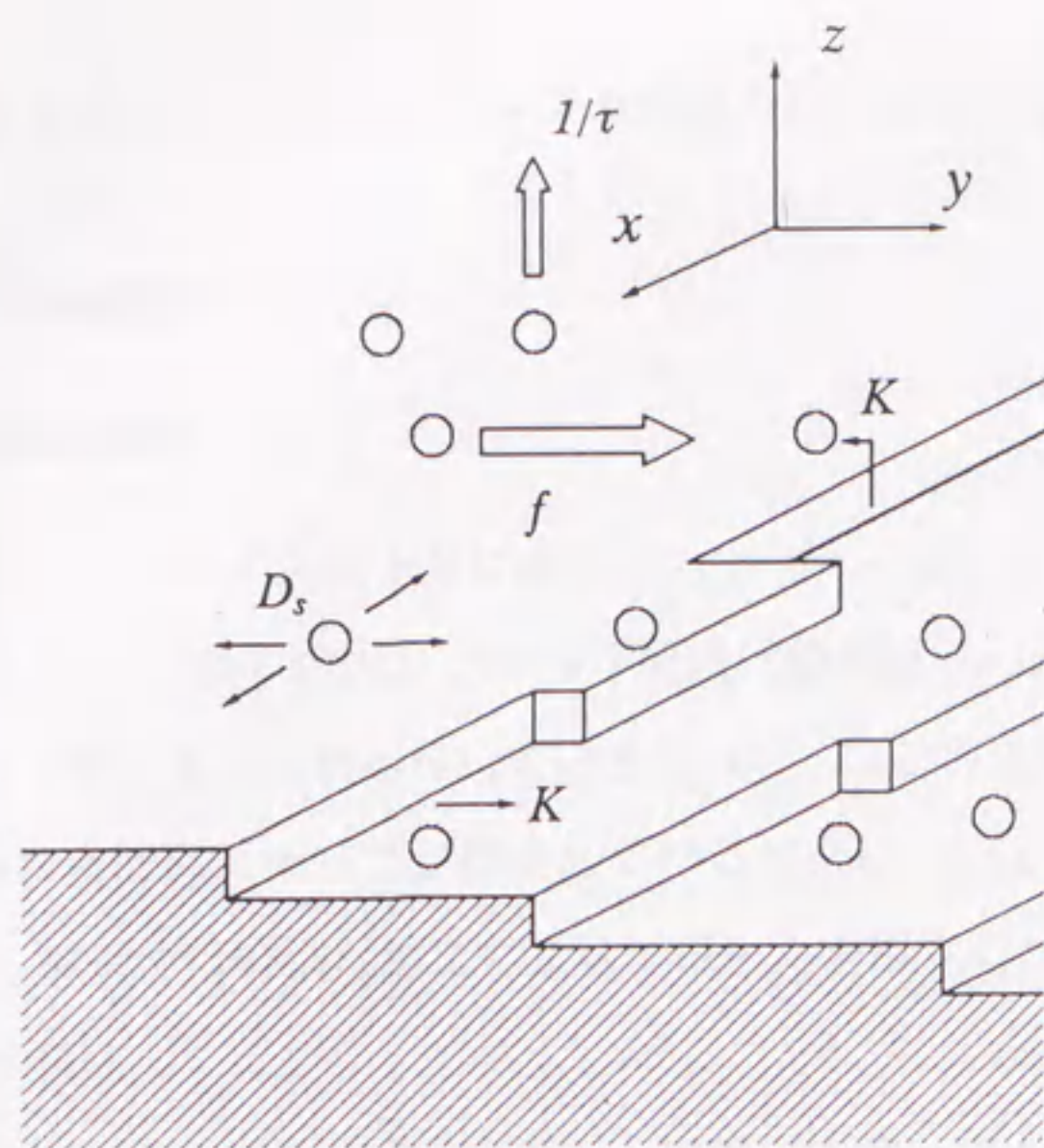


図 3.1: ドリフト流がある時の結晶表面の模式図.

と表せる [44]. 吸着原子の拡散方程式は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_s \nabla^2 c - \frac{D_s f}{k_B T} \frac{\partial c}{\partial y} - \frac{1}{\tau} c \quad (3.1)$$

となる. 右辺第 2 項は密度 c の表面原子が力 f を受けて $D_s f / k_B T$ 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ると, ステップでの境界条件として

$$\pm D_s \hat{n} \cdot \nabla c|_{\pm} - \frac{D_s f}{k_B T} c|_{\pm} = K(c|_{\pm} - c_{eq}) \quad (3.2)$$

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.
第 2 節の場合と同様に, 与えられた配置の下で (3.2) 式を境界条件として, 準静的近似をした
拡散方程式を解き, 吸着原子の分布を求める. 求めた吸着原子の密度を用いると, ステッ
プの法線方向についての速度は

$$\begin{aligned} v &= \Omega K(c|_+ - c_{eq}) + \Omega K(c|_- - c_{eq}) \\ &= \Omega D_s \left(\nabla c|_+ \cdot \hat{n} - \frac{f c}{k_B T} \Big|_+ \right) - \Omega D_s \left(\nabla c|_- \cdot \hat{n} - \frac{f c}{k_B T} \Big|_- \right) \end{aligned} \quad (3.3)$$

と求めることができる。ここで \hat{n} はステップの法線ベクトルである。

3.2 ステップの蛇行

3.2.1 蛇行の起きる機構

ステップでのカイネティクスは十分に速いとして ($K = \infty$)、ステップの蛇行について調べる。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 [3, 45]。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の不安定性を考える。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 [46]。

直線ステップに沿って x 軸をとり、今までと同様にステップが下がる方向に向かってステップに垂直に y 軸をとる。(3.2) 式を境界条件として (3.1) 式を解くことにより、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、

$$\Lambda_{0\pm} \equiv \frac{1}{2} \left[\frac{f}{k_B T} \mp \sqrt{\left(\frac{f}{k_B T} \right)^2 + \frac{4}{x_s^2}} \right] \quad (3.4)$$

を使うと

$$c_0(y) = \begin{cases} c_{eq}^0 e^{\Lambda_{0+} y} & (y > 0) \\ c_{eq}^0 e^{\Lambda_{0-} y} & (y < 0) \end{cases} \quad (3.5)$$

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着目すると、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。直線ステップの速度は

$$v_0 = -\Omega D_s c_{eq}^0 \sqrt{\left(\frac{f}{k_B T} \right)^2 + \frac{4}{x_s^2}} \quad (3.6)$$

となる。(3.1) 式を見れば分かるように、このモデルでは結晶表面には気相からの原子の入射がないので、ステップは常に後退することになる。

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により、直接的に、ステップの上段側のテラスからは吸着原子をス

テップに流入させ、下段のテラスへは原子を流出させる効果がある。ドリフト流により上段からステップに流れ込む吸着原子とステップから下段へと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、ドリフトによる直接的な吸着原子の流れそのものは、これから説明するステップの蛇行には影響がなく、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のみが不安定性に効いてくる。

直線ステップが後退しながらステップに沿ってわずかに揺らいだとする。ステップが曲がったことによる効果は、ステップでの平衡原子密度(ステップがちょうどそのままであるために必要な吸着原子の密度)の変化と、ステップが原子を流出できる領域の変化として現れる。まず、ステップが曲がったことによる平衡原子密度の効果を考える。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は直線ステップの時の値 c_{eq}^0 からずれて

$$c_{eq} = c_{eq}^0 \left(1 + \frac{\Omega \tilde{\beta}}{k_B T} \kappa \right) \quad (3.7)$$

となる [20, 23, 47]。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した部分では、平衡原子密度 c_{eq} が高くなるので直線の部分に比べて未飽和度が上がる。その結果、平衡原子密度だけに着目したならば、ステップからの原子の流出が増加することでステップの後退が速くなり、直線部分に追いつくことになる。逆に、へこんだ部分(上段に突き出した部分)は、ステップが負の曲率を持つことになるので、直線部分に比べて平衡原子密度が低くなる。したがって、直線部分に比べて未飽和度が下がり、原子の流出が減少してステップの後退が遅くなり、ステップの直線部分に追いつかれる。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。

次に、ステップが曲がったことによる吸着原子の流出領域への影響を考える。ステップからの原子の流出に寄与する範囲は、およそ密度勾配がある範囲と考えてよい。ステップが下段のテラスに向かって突き出たとすれば、この部分に関しては、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な部分に比べて狭くなる(図 3.2の (a) の領域 (p.27)) ので、

ステップからは原子を流出しにくくなり、直線部分よりも後退するのが遅くなる。逆に、ステップがへこんだとすれば、この部分に関しては、原子の流出に寄与が大きい上段の流出領域が増加することになる(図 3.2の (b) の領域)ので、ステップからは原子を流出しやすくなり直線部分に比べて後退が速くなる。

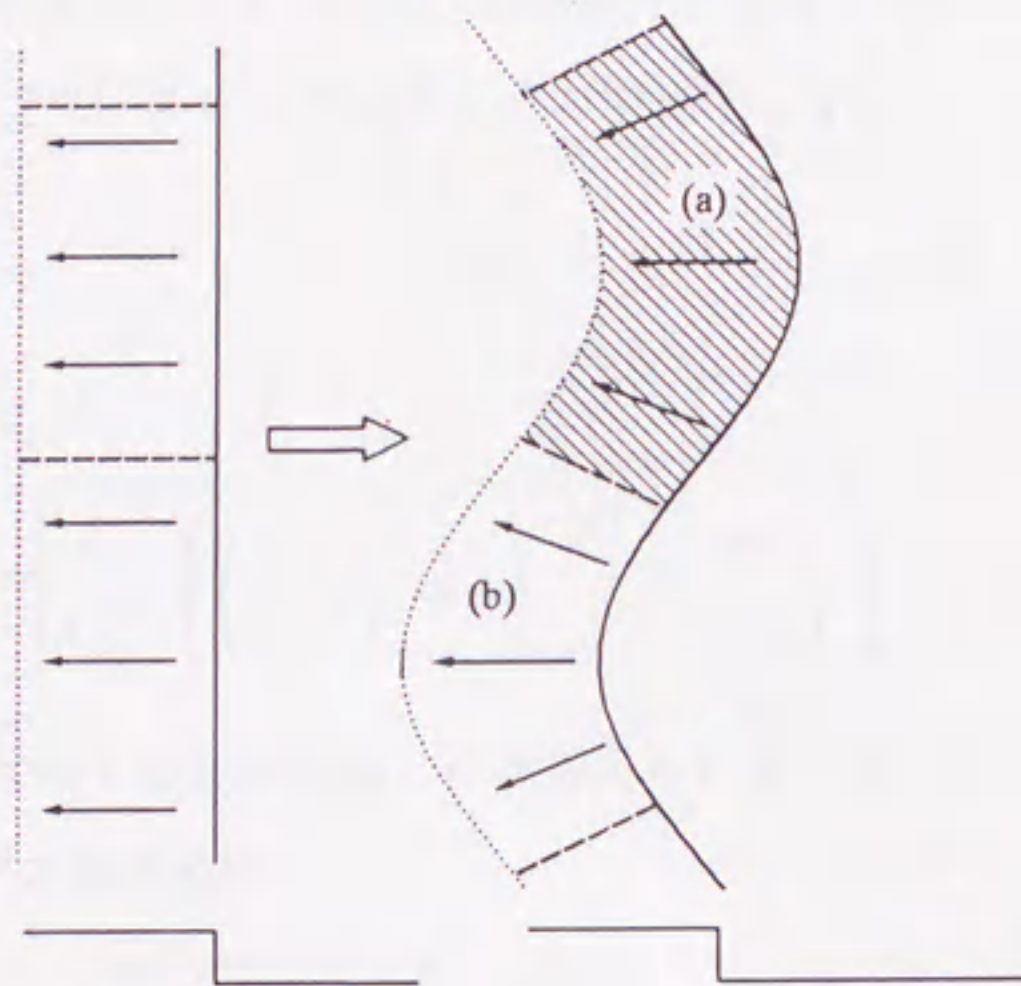


図 3.2: 原子の流出領域が減少した部分 (a) と増加した部分 (b).

これらの結果として、ステップの揺らぎはさらに大きくなるように働く。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 が拡散場に及ぼす効果には、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を短くすることがある。したがって、 f が小さい時には、 f が大きくなればなるほど、上段と下段でのステップ位置での密度勾配の非対称性を大きくし、ステップの不安定化を促進する

働きをする。しかし、あまり f が大きくなり過ぎると、揺らぎの波長に比べ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。その結果、ステップのスティフネスの働きが支配的になりステップは直線に戻る。

3.2.2 線形不安定性

ステップの蛇行を定量的に議論するために、ステップが一定の波数で微小に揺らいだ時の揺らぎの線形不安定性を調べる。ステップに波数 k の微小な揺らぎ $h(x, t) = \delta y_k e^{ikx + \omega_k t}$ を加える。準静的な近似をした拡散方程式を、 $y = h(x, t)$ での境界条件 (3.2) 式のもとで解くことにより、吸着原子の分布を決める。吸着原子の密度分布から、(3.3) 式によってステップの速度を求めることで、ステップの揺らぎの増幅率 ω_k が、

$$\omega_k = -\gamma_2 k^2 - \gamma_4 k^4 - \dots \quad (3.8)$$

と得られる [13]。 γ_4 は

$$\gamma_4 = D_s \Omega c_{eq}^0 x_s^2 \left[\frac{f x_s}{k_B T} \left\{ \left(\frac{f x_s}{k_B T} \right)^2 + 4 \right\}^{-3/2} + \frac{2\Omega \tilde{\beta}}{x_s k_B T} \left\{ \left(\frac{f x_s}{k_B T} \right)^2 + 4 \right\}^{-1/2} \right] \quad (3.9)$$

で与えられ、常に正なので短波長の揺らぎは抑えられることになる。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

$$\gamma_2 = -\Omega D_s c_{eq}^0 \sqrt{4 + \left(\frac{f x_s}{k_B T} \right)^2} \left[-\frac{\Omega \tilde{\beta}}{x_s k_B T} + \frac{f x_s}{k_B T} \left\{ \left(\frac{f x_s}{k_B T} \right)^2 + 4 \right\}^{-1} \right] \quad (3.10)$$

となるので、図 3.3 (p. 29) に示されるような f の範囲で $\gamma_2 < 0$ となり、ステップが蛇行し始める。スティフネス $\tilde{\beta}$ が十分に小さければ、スティフネスを一定にして f の値を増加することで、安定であった直線ステップが不安定になる。拡散場とスティフネスの競合により不安定化が生じるので、これは Mullins-Sekerka タイプの不安定化 [48] である。より f の値を大きくすると、ステップは直線のステップが再び安定になるが、密度勾配が存在する領域の幅が揺らぎに対して狭くなることで、不安定化に働く表面拡散場の効果が抑えられるようになるからである。

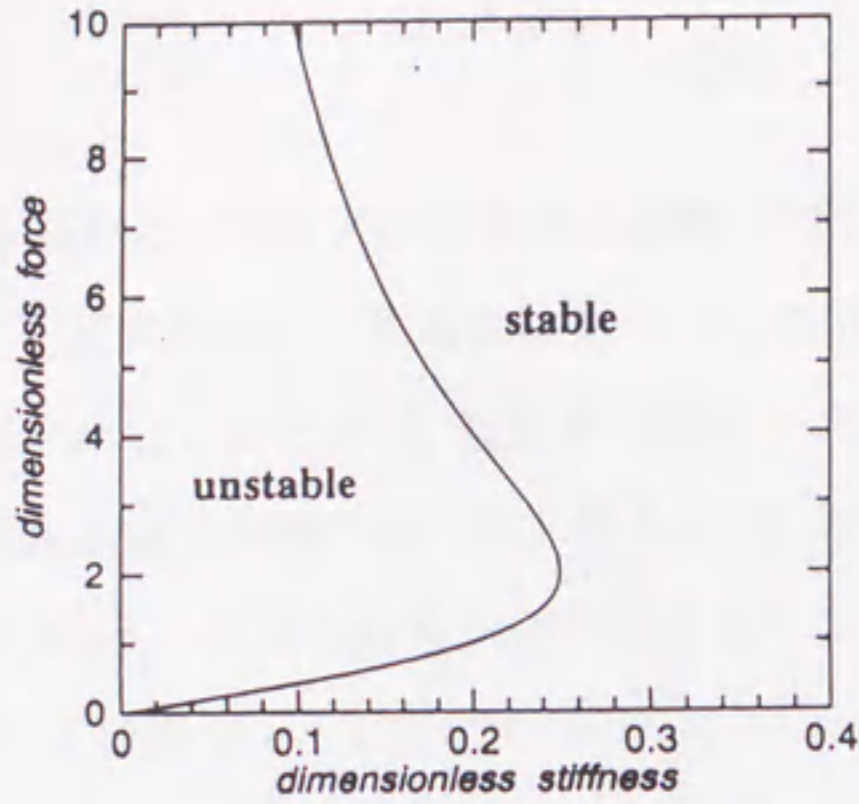


図 3.3: ステップに沿った揺らぎに対する安定, 不安定の領域 [13]. 縦軸は無次元化したドリフトを起こす力, $f x_s / K_B T$, 横軸は無次元化したスティフネス, $\Omega \bar{\beta} / k_B T x_s$.

3.2.3 非線形効果

線形不安定性からは, ドリフト流を引き起こす力が増加することで直線ステップが不安定化すると, γ_2 と γ_4 から決まる波数 $k_{max} = \sqrt{|\gamma_2/2\gamma_4|}$ の揺らぎの振幅が指数的に増大することが分かる. しかし, 振幅が十分に大きくなってしまえば線形不安定解析では不十分になるので, 非線形効果を考える必要がある. そこで, 不安定化を起こす f の下限の臨界点近傍での非線形項を考える. (3.8) 式を座標と時間で書き直せば,

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \gamma_2 \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \gamma_4 \frac{\partial^4 h}{\partial x^4} \quad (3.11)$$

となる. 系の対称性を考えると, この式に考慮すべき非線形項としては

$$\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2 \frac{\partial^2 h}{\partial x^2}, \quad \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}\right)^2, \quad \dots \quad (3.12)$$

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 h_1 であるとすれば、非線形項はそれぞれ

$$\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2 \sim h_1^2 k_{max}^2, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2 \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \sim h_1^3 k_{max}^4, \quad \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}\right)^2 \sim h_1^2 k_{max}^4 \quad (3.13)$$

程度であると見積もられる。不安定化の臨界点近傍では γ_2 が小さいために k_{max} が小さくなることを考えると、不安定化後に一番最初に効いてくる非線形項としては $(\partial h/\partial x)^2$ のタイプの項であると考えられる。この項は、揺らぎの振幅が大きくなることにより現れる、傾いた面の y 方向への成長速度の非線形効果によるもので、有名な Kardar-Parisi-Zhang (KPZ) 方程式 [49] に現れる非線形効果と由来が同じである。不安定化の下限近傍では、無次元化した力を表す $f x_s/k_B T$ の値が十分に小さいので、この項の大きさを簡単に求めることができる。 $f x_s/k_B T$ の 1 次のオーダーまででは、ステップがどの方向を向いていても、その成長速度 v_0 は一定である。したがって、 y 方向からずれた面の y 方向の速度は

$$v = v_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)^2} \approx v_0 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)^2\right] \quad (3.14)$$

と表せるので、傾いた面ほど速く y 方向に成長することが分かる。(3.11) 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

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \gamma_2 \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \gamma_4 \frac{\partial^4 h}{\partial x^4} + \frac{v_0}{2} \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}\right)^2 \quad (3.15)$$

となる。 γ_2 はドリフト流を引き起こす力に依存するので、 f の値が変化することにより、最も速く増幅する揺らぎの波数 k_{max} が変化する。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

$$\epsilon \equiv \frac{f - f_c}{f_c} \quad (3.16)$$

を用いれば、系の特徴的な波数は $k_{max} \sim \epsilon^{1/2}$ となり、特徴的な時間は $\omega_{k_{max}} \sim \epsilon^2$ となる。 $T \approx \epsilon^2 t$, $X \approx \epsilon^{1/2} x$, $H(X, T) \approx -\epsilon^{-1} h(x, t)$ とスケールし直した変数を使って (3.15) 式を書き直せば、臨界点からのずれの大きさ ϵ によらない式として

$$\frac{\partial H}{\partial T} = -\frac{\partial^4 H}{\partial X^4} - \frac{\partial^2 H}{\partial X^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial H}{\partial X}\right)^2 \quad (3.17)$$

が得られる。これは蔵本-Sivashinsky 方程式 (KS 方程式) [50-52] と呼ばれる。KS 方程式の解はカオス的な振舞を示すことが数値計算から知られている。図 3.4は、(3.17) 式を周期的境界条件のもとで数値計算したものである。

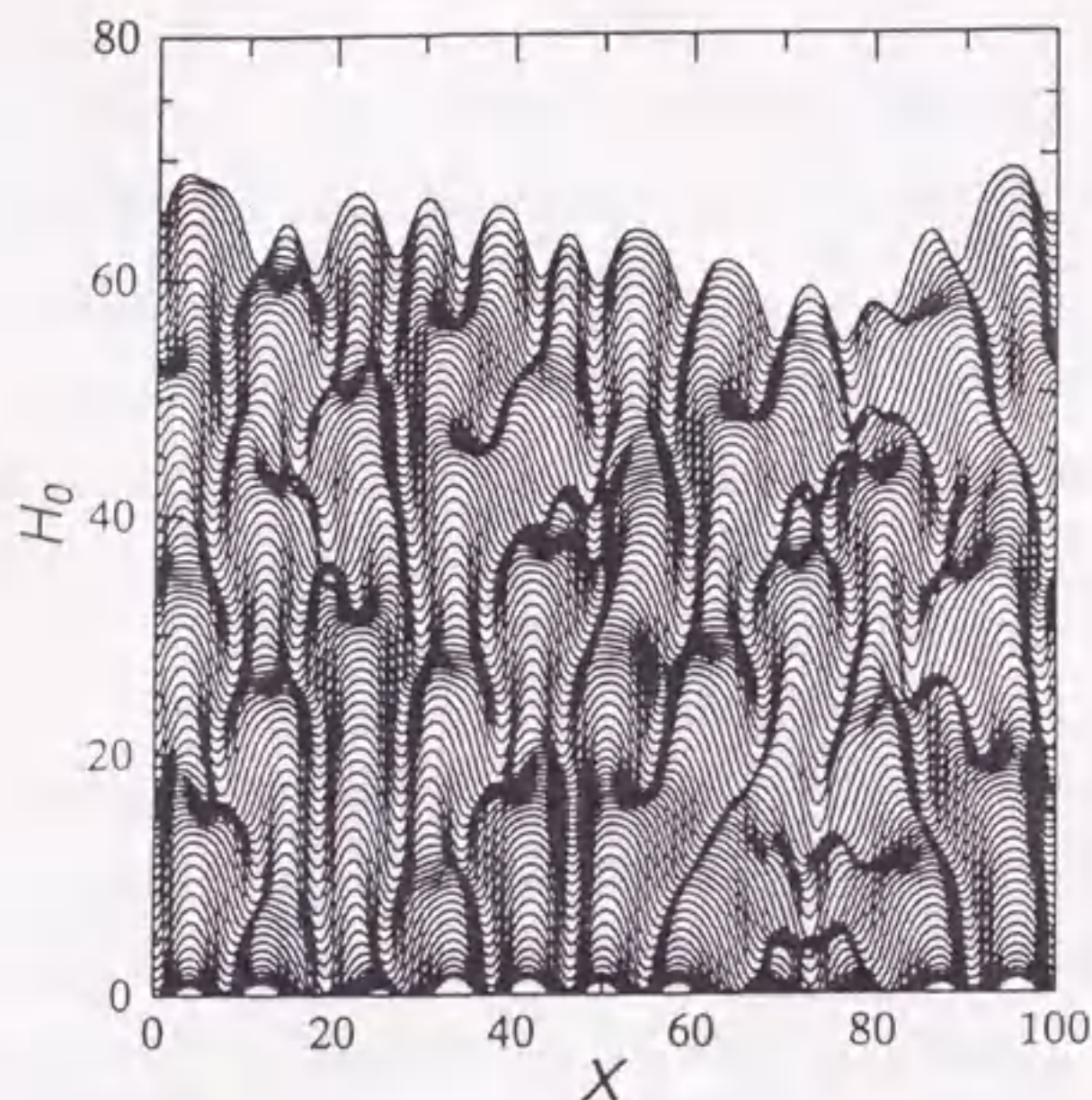


図 3.4: 蔵本-Sivashinsky 方程式 $H_{0T} = -H_{0XX} - H_{0XXX} + H_{0X}^2/2$ の数値解 [13]. 各時刻における波形を重ね書きしたもの。

初期状態として、直線から微小にランダムにステップを揺らした状態から出発している。初期段階には線形解析から予測される波数の揺らぎが増大するが、揺らぎの振幅の増大とともに波形が乱れ始め、山の部分の分裂、衝突、生成などが繰り返されて一定のパターンに落ち着くことはない。なお、(3.17) 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 [47]。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。この計算法については付録 B で説明する。

最後に、非線形解析の妥当性について考える。 β 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領域の 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、ステップの運動は KS 方程式で表されるので、もし、実験

でこの運動が観察することができるのなら、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。この非線形解析が成立するためには、スティフネスが

$$\Gamma \equiv \frac{4\Omega\tilde{\beta}}{x_s k_B T} \ll 1 \quad (3.18)$$

の条件を満たす必要がある。(3.18)式は、表面拡散距離 x_s に対してステップ上でのキンクが十分に密であることを表しており、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 $\tilde{\beta} = 2 \times 10^{-10}$ J/m [30] および 1300°C で $x_s \leq 2.5 \times 10^{-6}$ m [45] 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、実際のシステムでも (3.18) 式は十分に成立している。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

$$f_c \approx \frac{4\Omega\tilde{\beta}}{x_s^2} \quad (3.19)$$

が妥当な値であることも同様に必要となる。最近の実験で、電流がステップのバンチングを引き起こすならば、試料にかかる電場 E と吸着原子にかかる力には $f \approx -0.1eE$ 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が 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分かる。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、(3.8)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ステップの運動に影響してくることが考えられる。ただし、最近では孤立したステップを作成する実験もなされており、今後、このようなステップの振舞が観察されるのではないかと思われる。

3.3 ドリフト流によるバンチング

3.3.1 バンチングの起きる機構

ドリフト流の引き起こすバンチング不安定性について、等間隔ステップ列の線形不安定性と非線形効果を調べる。モデルは前節と同じく第3.1節のもので、ステップに沿った揺らぎを無視した直線ステップの列を考える。(3.1)から(3.3)式までの式を使って計算すると、

n 番目のステップの速度 v_n は

$$v_n = \frac{\Omega D_s}{g(l_+)} \left[\left\{ \left(-\frac{2\lambda}{x_s} - \frac{f}{k_B T} \right) \sinh \frac{l_+}{x_d} - \frac{2}{x_d} \cosh \frac{l_+}{x_d} \right\} c_n + \frac{2}{x_d} \exp \left(-\frac{fl_+}{2k_B T} \right) c_{n+1} \right] \\ + \frac{\Omega D_s}{g(l_-)} \left[\left\{ \left(-\frac{2\lambda}{x_s} + \frac{f}{k_B T} \right) \sinh \frac{l_-}{x_d} - \frac{2}{x_d} \cosh \frac{l_-}{x_d} \right\} c_n + \frac{2}{x_d} \exp \left(\frac{fl_-}{2k_B T} \right) c_{n-1} \right] \quad (3.20)$$

で与えられる [17, 19]. ここで λ , x_d と $g(l)$ はそれぞれ

$$\lambda \equiv \frac{D_s}{K x_s} \quad (3.21)$$

$$x_d \equiv x_s \left[1 + \left(\frac{f x_s}{2k_B T} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (3.22)$$

$$g(l) \equiv (1 + \lambda^2) \sinh \frac{l}{x_d} + 2\lambda \frac{x_s}{x_d} \cosh \frac{l}{x_d} \quad (3.23)$$

で定義される. (3.20) 式は (2.4) 式に対応するドリフト効果を含んだ式で, 上段と下段のテラスに対するステップ・カイネティクスを等しくしたものである ($K_+ = K_- = K$). λ と x_d は, それぞれステップでの原子のやり取りのしにくさを表す無次元の量と, ドリフト流があることによる変化を考慮に入れた表面拡散距離を表している. ステップ列が等間隔な配置 $y_n = v_0 t + n l$ にあるものとして, n 番目のステップに波数 k の微小な揺らぎ $\delta y_n = \delta y_k e^{i k n l + \omega_k t}$ を加えたとする. 揺らぎの増幅率 ω_k は波数 k に依存して, 実部と虚部はそれぞれ

$$\frac{\tau \operatorname{Re} \omega_k}{\Omega c_{eq}^0 x_s} = \frac{d}{dl} \left[\frac{2}{g(l)} \left\{ \frac{f x_s}{k_B T} \sinh \frac{l}{x_d} + \frac{2 x_s}{x_d} \sinh \frac{fl}{2k_B T} \right\} \right] \sin^2 \frac{kl}{2} \\ - \frac{8\Omega}{k_B T g(l)} \frac{d^2 U}{dl^2} \left[\lambda \sinh \frac{l}{x_d} + \frac{x_s}{x_d} \cosh \frac{l}{x_d} + \frac{x_s}{x_d} \cosh \left(\frac{fl}{2k_B T} \right) \cos kl \right] \sin^2 \frac{kl}{2} \quad (3.24) \\ \frac{\tau \operatorname{Im} \omega_k}{\Omega c_{eq}^0 x_s} = -\frac{d}{dl} \left[\frac{2}{g(l)} \left\{ \lambda \sinh \frac{l}{x_d} + \frac{x_s}{x_d} \cosh \frac{l}{x_d} - \frac{x_s}{x_d} \cosh \frac{fl}{2k_B T} \right\} \right] \sin kl \\ - \frac{4\Omega x_s}{x_d k_B T g(l)} \frac{d^2 U}{dl^2} \sinh \left(\frac{fl}{2k_B T} \right) (1 - \cos kl) \sin kl, \quad (3.25)$$

と表せる [19]. ここで, n 番目のステップが存在していることにより生じるステップエネルギーが, (2.6) 式に対応して

$$\zeta_n = \beta + \sum_{j=n\pm 1} U(|y_n - y_j|) \quad (3.26)$$

と表せるものとした. β は孤立ステップのステップエネルギーであり, 第 2 項目はステップ間の相互作用を表している. ステップ間の相互作用は隣接したステップ間だけで働き, ス

ステップ間隔の関数として表せるとしている。 ω_k の実部 $\text{Re } \omega_k$ は波数 k の揺らぎの増幅率を表し、 ω_k の虚部 $\text{Im } \omega_k$ は増幅されて現れた揺らぎの波の伝播に関係している。

図 3.5 (p.35) はステップ間の相互作用によるエネルギーを $U(l) = A/l^2$ とした場合に、相互作用の強さ A と λ を変化させたときのバンチング不安定性が起きるパラメータ領域の変化を、ドリフト流の強さとステップ間隔の逆数で示したものである。図の左側はステップの相互作用がない時の様子、図の右側はステップ間の相互作用がある時の様子を示したものである。ステップ間隔 l が表面拡散距離と比べて大きい場合と小さい場合で不安定化の様子が変化する。 $l \gg x_s$ 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、 $l \ll x_s$ 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 [16, 19]。ステップ間隔は狭くなった時に斥力の相互作用の効果が大きく現れ、ステップの揺らぎに対して等間隔ステップ列を安定化する働きをする。この結果は名取等の数値計算の結果と一致している。なお、図 (3.5) は、ステップのカイネティクスが有限である場合であるが、ステップでのカイネティクスが十分に速く、ステップに吸着した原子がすぐに固化してしまう時、つまり、 $\lambda = 0$ の時には不安定化するパラメータ領域が変化する。 $\lambda = 0$ の場合、 $l \ll x_d$ であることを考慮すると (3.24) 式の右辺の第 1 項の係数は

$$\frac{d}{dl} \left[\frac{2}{g(l)} \left\{ \frac{fx_s}{k_B T} \sinh \frac{l}{x_d} + \frac{2x_s}{x_d} \sinh \frac{fl}{2k_B T} \right\} \right] \approx -\frac{fx_d l}{3! k_B T x_s^2} \quad (3.27)$$

となる。(3.24) 式の右辺第 1 項は、 $f > 0$ ならば常に負になり、 $f < 0$ ならば常に正になる。斥力の相互作用が働いていなければ、ステップの間隔に関係なく $f < 0$ の場合にはバンチングが生じ、 $f > 0$ の場合は安定になる。斥力の相互作用が働いていれば、 l が小さい時には相互作用の効果により安定化するので、 $f < 0$ の時にも安定な領域が現れることとなる。したがって、ステップ間隔が狭く $l \ll x_d$ が成り立っている時にバンチングが起きるためには、ステップのカイネティクスが有限の大きさを持っており、 $l/x_d \ll \lambda$ となっていることが必要である。

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ので、この場合について、バンチングが生じる機構について考える。ステップ・カイネティクスが有限な大きさを持ち、

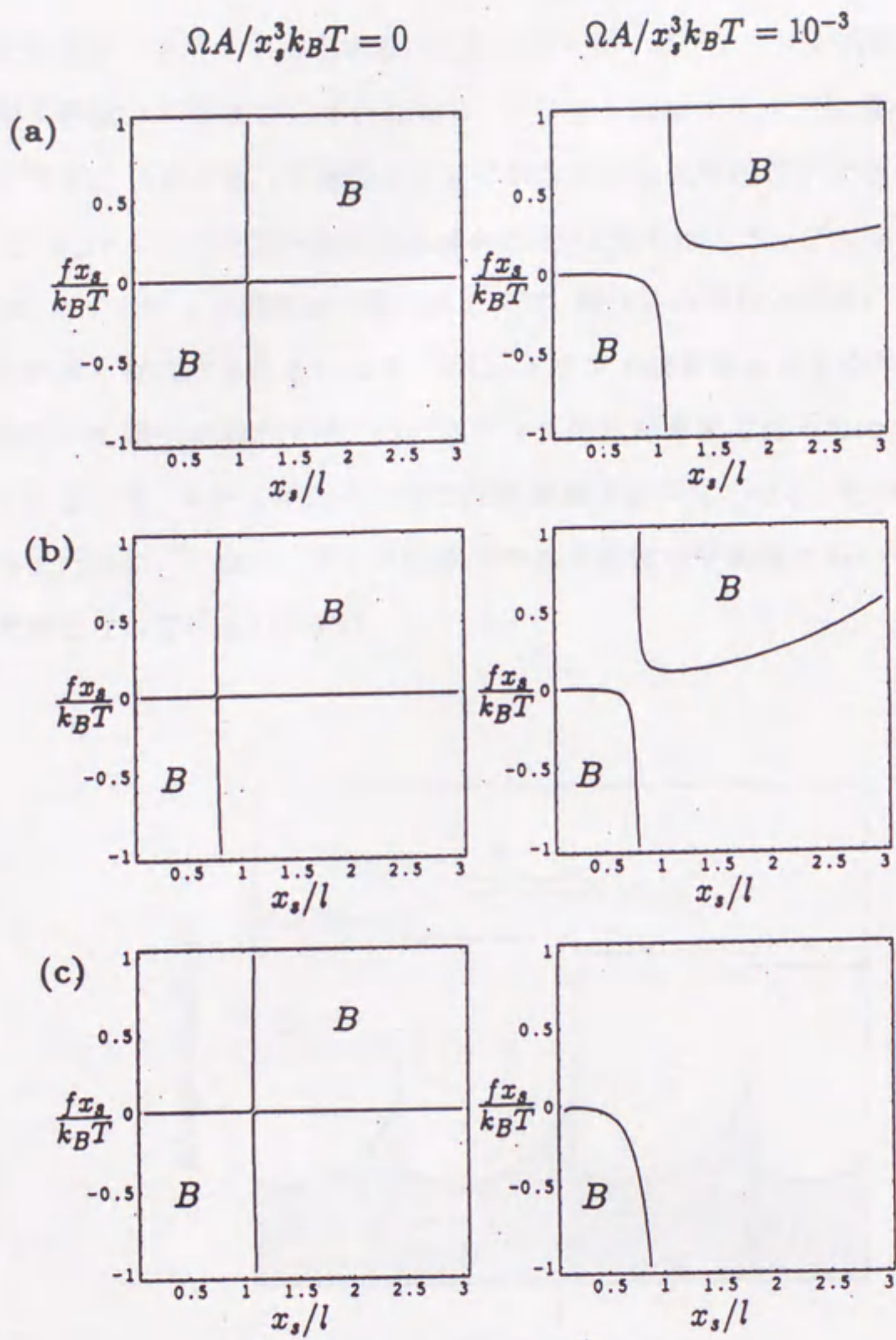


図 3.5: バンチング不安定性が起きるパラメータ領域 [19]. 縦軸は $f x_s / k_B T$, 横軸は x_s / l . 図の左側は相互作用がない場合, 図の右側は斥力の相互作用がある場合. カイネティック係数は (a) $\lambda = 0.1$, (b) $\lambda = 1$ および (c) $\lambda = 10$. B はバンチングが起きる領域を示している.

λ の大きさが 1 程度であるとする. ステップ・カインティクスが有限な場合には, ステップでの原子密度は平衡値からずれており, ドリフト流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. 等間隔ステップ列が不安定化を起こすような場合, つまり, $f > 0$ で下段に向かってドリフト流がある場合には, 上段ではステップに向かってドリフト流は流れ込む. カインティック係数が有限であるので, 取り込み過程の効果によりステップの上段側に原子が多く存在することになる. 逆に, ドリフト流を生じさせるため, ステップからは下段に向かって原子を流出する. カインティック係数が有限であるために原子を放出しづらくなっているので, ステップの下段側では吸着原子が少なくなる. その結果として, ドリフト流があるために, 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 (図 3.6).

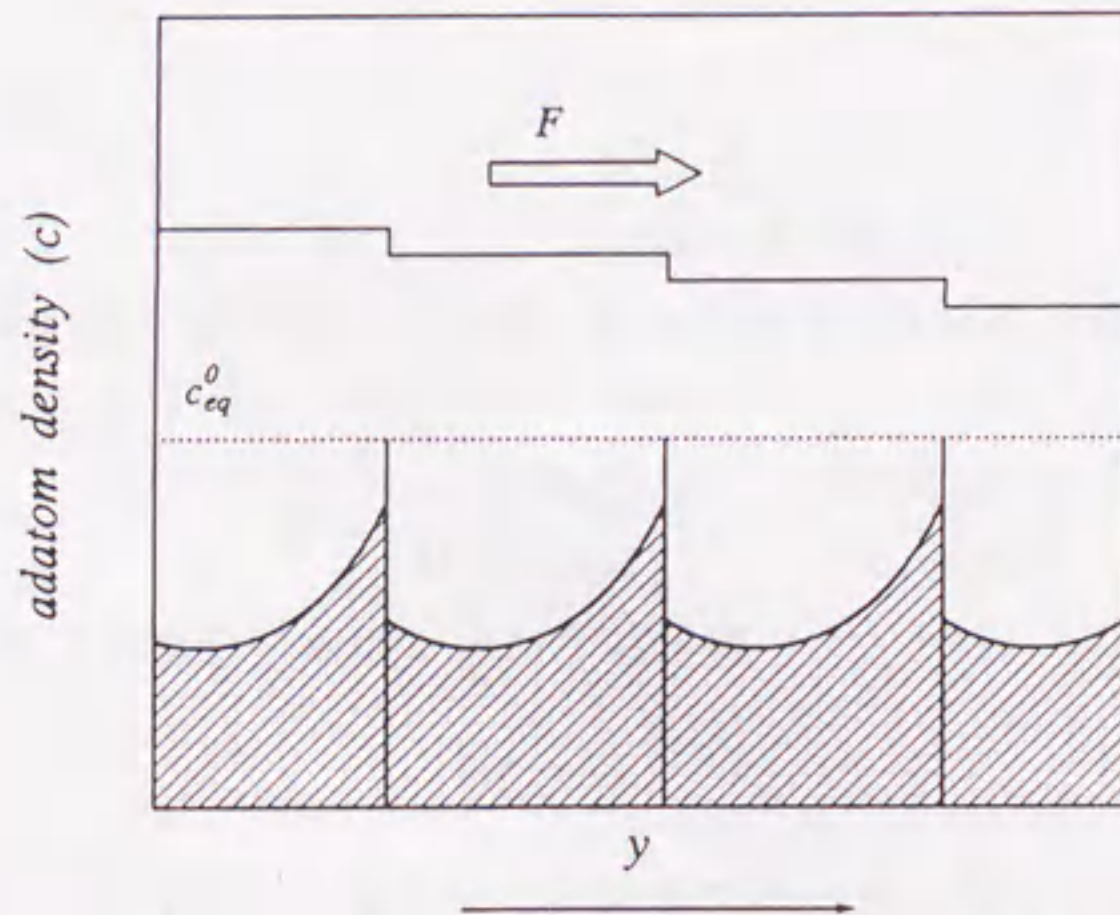


図 3.6: ドリフト流がある時の等間隔ステップ配置での吸着原子の分布. ドリフト流がステップの下段に向かって流れているので, ステップの上段側が下段側に比べて吸着原子の密度が高くなっている.

一本のステップが等間隔な位置から揺らいだこと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るので、この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、このステップの後退は、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、バンチング不安定化が起きる。

3.3.2 線形解析と非線形効果

Schwoebel 効果によるバンチングと同様に、バンチング不安定化が始まると不安定化の臨界点の近くでは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。ステップの密度に平均値 ρ_0 から波数 k の微小な揺らぎ $\delta\rho = \delta\rho e^{iky + \omega_k t}$ が加わったとする。(3.20) 式のステップの速度 v_n を使って、(2.7) 式を求めたのと同様な手順で計算すれば、揺らぎの増幅率 ω_k は

$$\omega_k = -i\nu_1 k - \nu_2 k^2 - i\nu_3 k^3 - \nu_4 k^4 \quad (3.28)$$

の形になる。 ν_4 は

$$\nu_4 = \frac{\Omega^2 x_s c_{eq}^0}{2\lambda\tau\rho_0 k_B T} \frac{d\zeta}{d\rho_0} \quad (3.29)$$

となって、短波長の揺らぎに対しては常に安定になる。長波長の揺らぎに対する安定性は ν_2 の符号で決まる。 ν_2 は

$$\nu_2 = -\frac{f x_s \Omega c_{eq}^0}{2\lambda\tau\rho_0^2 k_B T} \left(1 - \frac{2\lambda\Omega\rho_0^2}{f x_s} \frac{d\zeta}{d\rho_0} \right) \quad (3.30)$$

で表される。ドリフト流を引き起こす力が臨界値

$$f_c = 2 \frac{\lambda\Omega\rho_0^2}{x_s} \frac{d\zeta}{d\rho_0} \quad (3.31)$$

よりも大きくなれば、 $\nu_2 > 0$ となるので長波長の揺らぎに対して不安定化する。

不安定化すると $k_{max} = \sqrt{|\nu_2/2\nu_4|}$ の波数の揺らぎが一番不安定になり、選択的に増大していくことになる。不安定化により生じた密度波は位相速度 $\nu_1 - \nu_3 k^2$ で伝播する。ただし、 ν_1 と ν_3 はそれぞれ

$$\nu_1 = -\frac{\lambda\Omega c_{eq}^0}{2\tau\rho_0^2 x_s} \quad (3.32)$$

$$\nu_3 = -\frac{\Omega c_{eq}^0}{3!\tau\rho_0^3} \left(1 - \frac{3f x_s \Omega\rho_0^2}{\lambda k_B^2 T^2} \frac{d\zeta}{d\rho_0} \right) \quad (3.33)$$

で定義される. $d\zeta/d\rho_0 = l^3(d^2U/dl^2)$ であることを考えると, (3.24) 式と (3.25) 式の結果は (3.28) 式の結果と一致している.

臨界点近傍での非線形項を考えると, この場合も l/x_s の高次の項から第 2.2 節と同じ非線形項が得られる. 非線形項の係数は

$$2\frac{dv}{d\rho_0} + \rho_0\frac{d^2v}{d\rho_0^2} = \frac{\Omega c_{eq}^0}{x_s \rho_0^3 \tau} \quad (3.34)$$

で与えられる. 不安定化の臨界点からのはずれの大きさが変われば ν_2 の値も変わるので, 系に特徴的な長さも変化する. 臨界点からのはずれを表すパラメータとして $\epsilon (\equiv 1 - f_c/f)$ を導入し, ϵ でスケールした変数として,

$$Y \equiv \sqrt{\epsilon} \left(\sqrt{\frac{\rho_0}{x_s}} y + \frac{\lambda \Omega c_{eq}^0}{2 \rho_0^{3/2} x_s^{3/2} \tau} t \right), \quad T \equiv \frac{\Omega^2 \rho c_{eq}^0}{x_s \tau k_B T} \frac{d\zeta}{d\rho_0} \epsilon^2 t, \quad N \equiv \left(\frac{d\zeta}{d\rho_0} \right)^{-1} \frac{k_B T \epsilon^{-3/2} \delta \rho}{\Omega x_s^{1/2} \rho_0^{7/2}} \quad (3.35)$$

で上式を整理する. ステップ密度の平均値からのずれの時間変化は (2.33) 式の Benney 方程式で記述される. ただし, 今の場合の分散項の係数 δ は, (3.33) 式から

$$\delta \equiv -\frac{\Omega \rho_0^{3/2}}{\epsilon^{1/2} x_s^{1/2} k_B T} \left(\frac{d\zeta}{d\rho_0} \right)^{-1} \left[\left(\frac{d\zeta}{d\rho_0} \right)^2 - \frac{k_B^2 T^2}{6 \Omega^2 \rho_0^4} \right] \quad (3.36)$$

となる [18, 19]. (2.34) 式の Schwoebel 効果の場合と比べると, ドリフトの場合には斥力の相互作用の強さにより分散項の係数 δ の符号が変わる可能性があるということが異なっている. δ の符号の変化は (2.33) 式で $Y \rightarrow -Y, N \rightarrow -N$ とすると元に戻せる. このことから

$$\left(\frac{d\zeta}{d\rho_0} \right) \gg \frac{k_B T}{\sqrt{6} \Omega \rho_0^2} \quad (3.37)$$

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 [32]. この場合には, (3.37) 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 $T \simeq 10^3 \text{K}$ で行なわれており, ステップ間相互作用の強さは $A = 5 \times 10^{-21} \text{ erg cm}$ になると見積もられるので [30], 条件を満たすステップ間隔は $l \ll 10^{-7} \text{ cm}$ 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、ステップの上段側へ電流が流れる時にバンチングが生じる。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 [3, 4]。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 [44] 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 [54]。これらの説明もまだ十分な根拠があるものではないが、いずれにしても、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分かった。

4 まとめ

微斜面上のステップの蛇行とステップのバンチングを、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両方の場合について、理論的に研究した。

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の蛇行は KS 方程式に従い、バンチング不安定化は Benney 方程式に従う。ステップの蛇行は、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、バンチング不安定性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、不安定化後の振舞を KS 方程式に従うカオス的な振舞にするか、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不安定性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 効果ではステップの蛇行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 [55]。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分かった。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 つの自由度の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、ステップの蛇行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分かった。ステップの運動がこのような式で表せたということは、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。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、有意義な議論をして下さいました上羽助教授に感謝します。博士課程後期から大学院生として受け入れて下さいましたS研のスタッフ並びに大学院生の皆様に感謝致します。

A 結晶成長の基礎概念

結晶成長の種類、律速過程および本論文で取り扱う気相成長における成長様式について簡単にまとめておく。

A.1 結晶成長の種類

結晶成長の種類は、結晶が成長する環境相の違いにより、大きく分けて融液成長、気相成長、溶液成長および固相成長に分けることができる。結晶の成長の駆動力となるのは環境相と結晶相の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ である。

A.1.1 融液成長

融液成長の場合には、融液の過冷却度 $\Delta T (\equiv T_m - T)$ (T_m は平衡温度、 T は実際の温度) が大きい程 $\Delta\mu$ も大きくなる。特に過冷却度があまり大きくないならば、融点での潜熱 l を用いて、

$$\Delta\mu = \frac{l\Delta T}{T_m} \quad (\text{A.1})$$

と表すことができる。

A.1.2 気相成長、溶液成長

気相成長の場合には、化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ は環境相の過飽和度が大きい程大きくなる。実際の蒸気圧 p と平衡蒸気圧 p_{eq} により

$$\sigma = \frac{p - p_{eq}}{p_{eq}} \quad (\text{A.2})$$

と定義される過飽和度を用いると、化学ポテンシャルの差は

$$\Delta\mu = k_B T \ln \frac{p}{p_{eq}} \approx k_B T \sigma \quad (\text{A.3})$$

と表せる。融液成長は環境相の密度が結晶相の密度と同程度である濃厚環境相からの成長であるのに対して、気相成長や溶液成長では環境相の密度が結晶相の密度に比べて十分に

希薄である希薄環境相からの成長である。したがって、溶液成長は環境相が液体であると言う点では融液成長と同様であるが、むしろ気相成長に近く、溶液成長の場合には蒸気圧が密度に置き換わるだけで (A.3) 式と同様の関係が成り立つ。本論文で取り扱っているのは気相からの成長の場合で、希薄環境相からの成長である。結晶相と気相との界面としての結晶表面の成長速度の駆動力を考えるならば、 p として気相の蒸気圧を考えれば良い。また、結晶表面の吸着原子と結晶相の境界であるステップの運動を考える時には、ステップの運動の駆動力として吸着原子の密度を考えれば良い。

A.1.3 固相成長

そのほかの成長として、固体からの成長として固相成長がある。小さな結晶粒の集まりである多結晶を加圧加熱することで結晶粒内の歪みエネルギーを解放するように大きな単結晶が成長する場合などがこれに当たる。この場合には $\Delta\mu$ は歪みエネルギーなどで表される。

A.2 律速過程

結晶の成長速度を支配する律速過程としては

1. 環境相と結晶相の界面で原子が結晶相に取り込まれる過程 (界面成長カインेटィクス)。
2. 環境相から界面への原子の補給 (拡散) 過程。
3. 界面で結晶化の際に生じる潜熱の排除過程。

が考えられる。融液成長の場合には、環境相が濃厚なため原子の補給は十分に速く行なわれるので、一番遅い過程は潜熱の排除過程となり、これが結晶の成長速度を決める。希薄環境相からの成長である気相成長や溶液成長の場合には、潜熱の発生は少ないので潜熱の排除過程は律速過程にならない。この場合には、界面でのカインेटィクスや拡散過程が律速になると考えられる。本論文では、ステップの蛇行については、界面 (ステップ) でのカインेटィクスが十分に速く、環境相 (結晶表面) からの原子の拡散が律速になっている場合を考え、バンチングについては、界面ステップでのカインेटィクスも無視できない場合を考えている。

A.3 気相成長での成長様式

気相から結晶表面に入射した原子は、結晶との衝突の間に運動エネルギーの大部分を結晶表面での熱の発生として失ってしまう。そのために、いったんは気相へと戻ることができなくなり、吸着原子として結晶表面に留まることになる。しかし、十分に時間が経てば、このような吸着原子も、熱揺らぎにより結晶を構成する原子との結合力に打ち勝つだけのエネルギーを得るので、再び気相へ戻ることができる。気相から入射した吸着原子が、離脱までに結晶表面に滞在している時間は、平均滞在時間と呼ばれている。吸着原子は、滞在時間の間、結晶表面上の安定位置に留まっているのではなく、結晶表面上に格子間隔ごとにある安定な位置の間をめぐっている。このような吸着原子の運動は表面拡散と呼ばれる。吸着原子が滞在時間 τ の間に表面拡散により動く表面拡散距離 x_s は、表面拡散係数 D_s を用いることで $x_s = \sqrt{D_s \tau}$ と表すことができる。

吸着原子は、このように結晶表面を運動することができるので、結晶相の原子と区別される。吸着原子が結晶相に取り込まれたとみなせるのは、平らな面において原子一層分の厚さの段差(原子ステップ)があるとき、そこにできる折れ曲がった位置(図 A.1)であるキンク位置に来た時である。

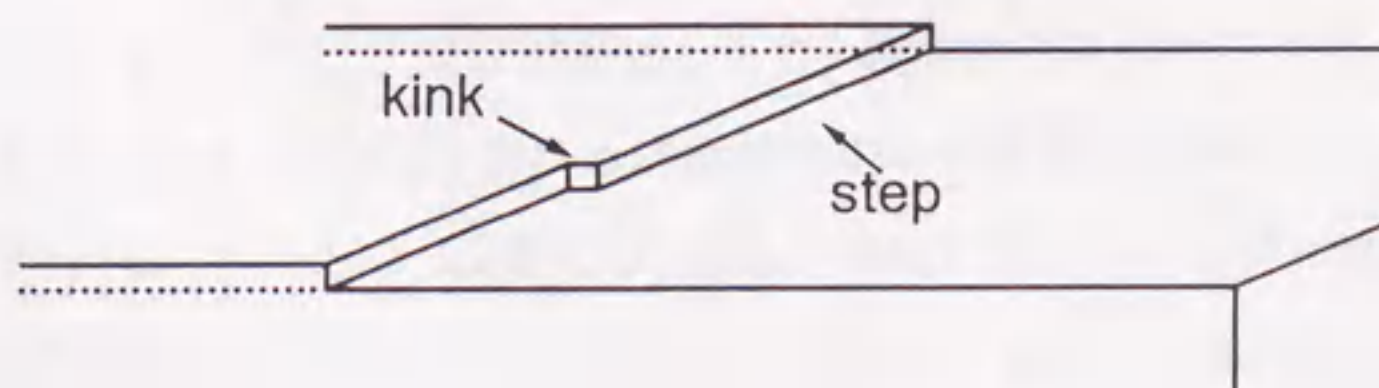


図 A.1: 特異面上にできたステップ位置とキンク位置。

気相成長での成長様式は、大きく分けて付着成長と沿面成長に分けられ、荒れた面か平らな面であるかによって、どちらが支配的になるかが分かれる。

A.3.1 付着成長

荒れた面では、結晶表面上にはキックが十分にたくさん存在するので、環境相から結晶表面に飛び込んできた原子は拡散することなく結晶相に取り込まれる。このような成長様式は付着成長と呼ばれる。結晶表面の荒れの原因には、熱的な荒れ(サーマル・ラフニング)と速度論的な荒れ(カインティック・ラフニング)がある。幾何学的に平らな面でも、高温では分子の熱運動により結晶表面が荒れる。このような熱的な荒れをサーマル・ラフニングと呼ぶ。熱的な荒れによる平らな面から荒れた面への相転移は、ある温度領域で連続的に起きる。サーマル・ラフニングの転移温度以下でも、高過飽和度により2次元核生成が結晶表面で頻繁に生じ、結晶表面が荒れることがある。このような荒れをカインティック・ラフニングと呼ぶ。これらの原因により生じた荒れた面は、成長速度が速いために、結晶のマクロな表面からは成長の初期段階で消えてしまう。したがって、結晶の成長で問題となるのは、成長の遅い平らな面の成長である。

A.3.2 沿面成長

微視的にみて荒れてない面では、熱的な揺らぎによるものを別にすれば、もともとキックは存在しない。このような面では、キックを持つステップが供給されることでステップで原子の取り込みが可能となり、結晶が成長することになる。このような成長様式は沿面成長と呼ばれる。ステップの供給源としては、結晶表面で形成される2次元核の縁の場合(図 1.1(a) (p. 1))と、結晶に含まれる螺旋転位が結晶表面と交差したときにできる段差の場合(図 1.1(b) (p. 1))がある。後者では、結晶の成長に伴いステップは螺旋軸の周りを回転するので、決してステップが消えることはない(図 A.2 (p.46))。2次元核生成の場合には、臨界核サイズを越える大きさの核が、熱的な揺らぎで生成される必要がある。一方で、スパイラル成長では、原子の取り込み口であるステップが常に供給されているので、駆動力が小さい時には、スパイラル成長が支配的になる(図 A.3 (p.46))。スパイラル成長では、最終的にはステップのどの部分も同じ角速度で回転する定常スパイラルとなり、転位から離れたところでは一種の微斜面が形成される。したがって、低過飽和度の場合には、ステップ列が等間隔に並んだ微斜面でのステップの運動の理解が重要となる。

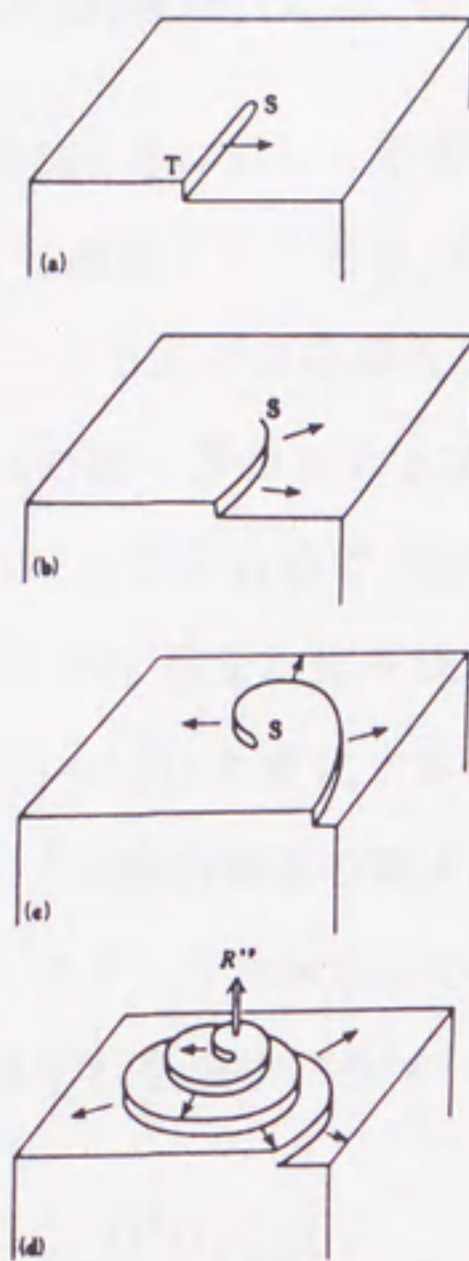


図 A.2: スパイラル成長の模式図 [1].

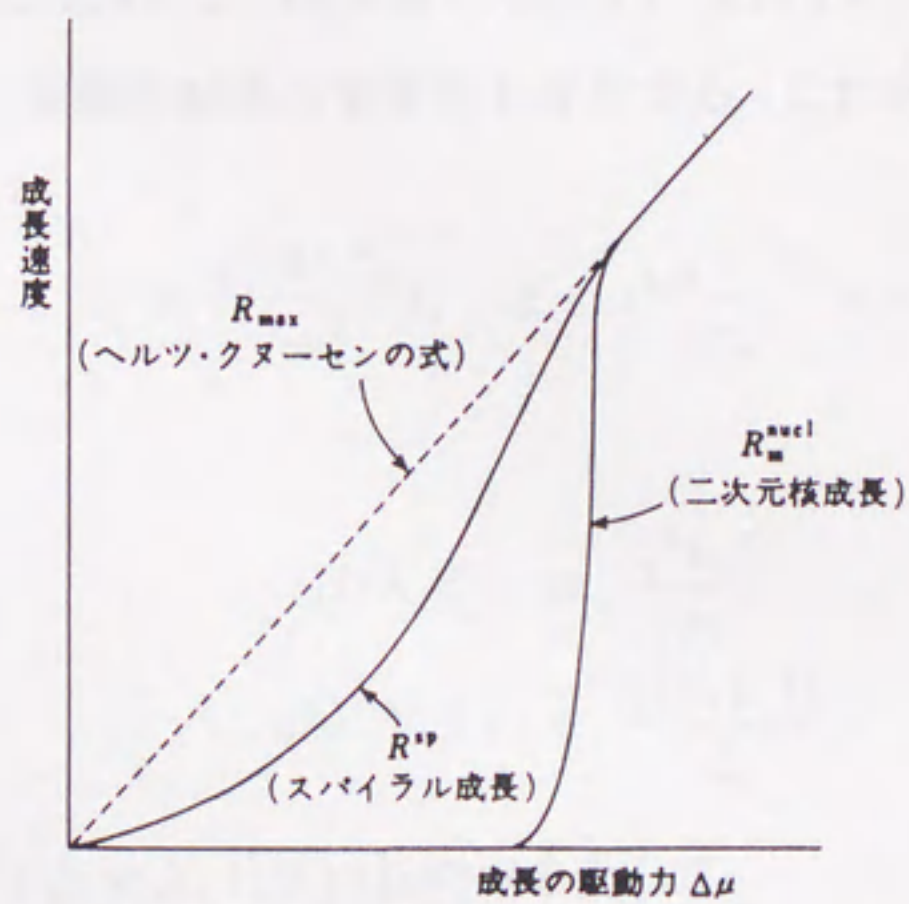


図 A.3: 成長様式の違いによる成長速度と駆動力の関係 [1].

B 微小パラメータでの展開による KS 方程式の導出

第 3.2 節ではステップに沿った揺らぎに対して不安定になったステップが蔵本-Sivashinsky 方程式 (KS 方程式) にしたがって運動することを, 対称性の考察から示した. ここでは, 不安定化の臨界点近傍で微小になるパラメータを導入し, 式を整理することで同様な式が導き出されることを示す [13]. 波数 k の揺らぎのステップに沿った揺らぎの増幅率は (3.9) 式で与えられる. k^4 の係数 $-\gamma$ は負になっているので, 短波長の揺らぎに対しては系は常に安定になっている. 長波長の揺らぎに対する安定性を決めている k^2 の係数 $-\gamma_2$ はドリフト流の強さを強くすることで (負) \rightarrow (正) \rightarrow (負) と変化するので, それに対応して系も (安定) \rightarrow (不安定) \rightarrow (安定) となる. 系がドリフト流の強さの増大による安定から不安定になる時のドリフト流の臨界値 f_c は, ステップ・スティフネスが小さいならば (3.19) 式で与えられる. 臨界値で微小になり, 臨界値からのずれを表すパラメータ (3.16) 式を導入して (3.9) 式を整理すれば,

$$\omega_k = 2 \frac{\Omega^2 D_s c_{eq}^0 \tilde{\beta}}{k_B T x_s} \left(\epsilon k^2 - \frac{3}{4} x_s^2 k^4 \right) \quad (\text{B.1})$$

とできる. したがって不安定化のより生じる系に特徴的な波数は $\sqrt{\epsilon}$ に比例し, この波数の揺らぎの増幅率は ϵ^2 に比例する. 臨界値からのずれ変化すれば系に特徴的な長さがそれにつれて変化するので, 非線形効果の重要性も変化する. これを考慮して ϵ によらない無次元の変数と

$$T \equiv \epsilon^2 \frac{\Omega D_s c_{eq}^0}{x_s^2} t, \quad X \equiv \epsilon^{1/2} \frac{x}{x_s}, \quad Y \equiv \frac{y}{x_s} \quad (\text{B.2})$$

無次元の関数

$$\epsilon H(X, T) \equiv \frac{\zeta(x, t)}{x_s} \quad (\text{B.3})$$

$$u(X, Y, T) \equiv \frac{c(x, y, t)}{c_{eq}^0} \quad (\text{B.4})$$

する. ここで $H(X, T)$ と $u(X, Y, T)$ は ϵ のべきとして

$$H = H_0 + \epsilon H_1 + \epsilon^2 H_2 + \dots \quad (\text{B.5})$$

$$u = u_0 + \epsilon u_1 + \epsilon^2 u_2 + \dots \quad (\text{B.6})$$

と展開できるものとする. これらの新しい関数と変数を用いて, 拡散方程式 (3.1) と境界条件 (3.2) および速度の式 (3.3) を書き直せば,

$$u_{YY} + cu_{XX} - 4\Gamma \frac{1}{1-\epsilon} u_Y - u = 0, \quad (\text{B.7})$$

$$u = 1 - \Gamma \frac{\epsilon^2 H_{XX}}{(1 + \epsilon^3 H_X^2)^{3/2}} \quad \text{at } Y = \epsilon H(X, T), \quad (\text{B.8})$$

$$u \rightarrow 0 \quad \text{at } Y \rightarrow \pm\infty, \quad (\text{B.9})$$

$$V_0 + \epsilon^3 H_T = \left(u_Y^+ - \epsilon^2 H_X u_X^+ - 4\Gamma \frac{1}{1-\epsilon} u^+ \right) - \left(u_Y^- - \epsilon^2 H_X u_X^- - 4\Gamma \frac{1}{1-\epsilon} u^- \right) \quad \text{at } Y = \epsilon H(X, T), \quad (\text{B.10})$$

となる. ここで (B.10) 式の V_0 は無次元化した直線ステップの速度を表しており, (B.7) 式から (B.10) 式までの式は Γ の一次のオーダーまでで正しい式である. これらの式から, ϵ の各オーダーで閉じた方程式を解くことにより, 無次元化したステップ位置 H についての時間発展の式を求める.

$O(\epsilon^0)$

$O(\epsilon)$ ではステップは直線となりステップ位置は $Y = 0$ である. 拡散方程式 (B.7) 境界条件 (B.9) と (B.8) はそれぞれ

$$u_{1YY} - 4\Gamma u_{1Y} - u_1 = -u_{0XX} + 4\Gamma u_{0Y}, \quad (\text{B.11})$$

$$u_1 + H_0 u_{0Y} = 0 \quad \text{at } Y = 0, \quad (\text{B.12})$$

$$u_1 \rightarrow 0 \quad \text{at } Y \rightarrow \pm\infty. \quad (\text{B.13})$$

となる. これを解くことにより無次元化した吸着原子の密度 u_0 は

$$u_0(Y) = \begin{cases} u_0^+(Y) = e^{(2\Gamma-1)Y} & (Y > 0) \\ u_0^-(Y) = e^{(2\Gamma+1)Y} & (Y < 0) \end{cases}. \quad (\text{B.14})$$

となる. (B.10) 式より直線ステップの速度が

$$V_0 = u_{0Y}^+ - u_{0Y}^- = -2 \quad (\text{B.15})$$

と得られるが, これは Γ の一次のオーダーまでで (3.6) 式と一致する.

$O(\epsilon^1)$

$O(\epsilon)$ ではステップの位置と吸着原子の密度は、それぞれ $Y = \epsilon H_0$ と $u = u_0 + \epsilon u_1$ とできる。拡散方程式とその境界条件はそれぞれ、

$$u_{1YY} - 4\Gamma u_{1Y} - u_1 = -u_{0XX} + 4\Gamma u_{0Y}, \quad (\text{B.16})$$

$$u_1 + H_0 u_{0Y} = 0 \quad \text{at } Y = 0, \quad (\text{B.17})$$

$$u_1 \rightarrow 0 \quad \text{at } Y \rightarrow \pm\infty. \quad (\text{B.18})$$

となる。 (B.16) 式は $O(\epsilon^0)$ の結果を用いると、 Γ の一次のオーダーまでで

$$\begin{aligned} u_{1YY} - 4u_{1Y} - u_1 &= 4\Gamma(2\Gamma \mp 1)e^{(2\Gamma \mp 1)Y} \\ &= \mp 4\Gamma e^{(2\Gamma \mp 1)Y} \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

と表せる。 (B.16) 式と (B.18) 式から微分方程式の解は

$$u_1^\pm = 2\Gamma Y e^{(2\Gamma \mp 1)Y} + A_1^\pm e^{(2\Gamma \mp 1)Y}, \quad (\text{B.20})$$

となり、 (B.17) 式を考慮にいと、 A_1^\pm は

$$A_1^\pm = -2\Gamma \pm 1. \quad (\text{B.21})$$

となる。 (B.10) 式からは、

$$\begin{aligned} 0 &= (H_0 u_{0Y}^+ + u_{1Y}^+ - 4\Gamma u_0^+ - 4\Gamma H_0 u_{0Y}^+ - 4\Gamma u_1^+) \\ &\quad - (H_0 u_{0Y}^- + u_{1Y}^- - 4\Gamma u_0^- - 4\Gamma H_0 u_{0Y}^- - 4\Gamma u_1^-), \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

が得られるが、これは (B.14) 式と (B.21) 式を満たしている。

$O(\epsilon^2)$

ϵ の 2 次オーダーまで考慮にいとステップの位置と吸着原子の密度はそれぞれ $Y = \epsilon H_0 + \epsilon^2 H_1$ と $u = u_0 + \epsilon u_1 + \epsilon^2 u_2$ となる。 u_2 の満たす拡散方程式と境界条件はそれぞれ

$$u_{2YY} - 4\Gamma u_{2Y} - u_2 = -u_{1XX} + 4\Gamma u_{0Y} + 4\Gamma u_{1Y}, \quad (\text{B.23})$$

$$H_1 u_{0Y} + \frac{1}{2} H_0^2 u_{0YY} + H_0 u_{1Y} + u_2 = -\Gamma H_{0XX} \quad \text{at } Y = 0, \quad (\text{B.24})$$

$$u_2 \rightarrow 0 \quad \text{at } Y \rightarrow \pm\infty. \quad (\text{B.25})$$

になる. (B.24) と (B.26) から u_2 は

$$u_2^\pm = \frac{1}{2} [(1 \mp 2\Gamma) H_{0XX} + 4\Gamma - 4\Gamma H_0] Y e^{(2\Gamma \mp 1)Y} + A_2^\pm e^{(2\Gamma \mp 1)Y}, \quad (\text{B.26})$$

と与えられる. ここで A_2^\pm は (B.25) 式から

$$A_2^\pm = \frac{1}{2} (1 \mp 4\Gamma) H_0^2 - 2\Gamma H_0 \pm (1 \mp 2\Gamma) H_1 - \Gamma H_{0XX}. \quad (\text{B.27})$$

と与えられる. (B.10) の 2 次のオーダーでは,

$$\begin{aligned} 0 = & (H_1 u_{0Y}^+ + \frac{1}{2} H_0^2 u_{0YY}^+ + H_0 u_{1Y}^+ + u_{2Y}^+ \\ & - 4\Gamma u_0^+ - 4\Gamma H_0 u_{0Y}^+ - 4\Gamma H_1 u_{0Y}^+ - 2\Gamma H_0^2 u_{0YY}^+ - 4\Gamma u_1^+ - 4\Gamma H_0 u_{1Y}^+ - 4\Gamma u_2^+) \\ & - (H_1 u_{0Y}^- + \frac{1}{2} H_0^2 u_{0YY}^- + H_0 u_{1Y}^- + u_{2Y}^- \\ & - 4\Gamma u_0^- - 4\Gamma H_0 u_{0Y}^- - 4\Gamma H_1 u_{0Y}^- - 2\Gamma H_0^2 u_{0YY}^- - 4\Gamma u_1^- - 4\Gamma H_0 u_{1Y}^- - 4\Gamma u_2^-) \end{aligned} \quad (\text{B.28})$$

となるが, これは (B.14) 式, (B.21) 式および (B.14) 式を満たす.

$O(\epsilon^3)$

ϵ の 3 次のオーダーまで考慮にいれるとステップの位置と吸着原子の密度はそれぞれ $Y = \epsilon H_0 + \epsilon^2 H_1 + \epsilon^3 H_2$ と $u = u_0 + \epsilon u_1 + \epsilon^2 u_2 + \epsilon^3 u_3$ となる. u_3 の満たす拡散方程式と境界条件はそれぞれ

$$\begin{aligned} u_{3YY} - 4\Gamma u_{3Y} - u_3 \\ = -u_{2XX} + 4\Gamma u_{0Y} + 4\Gamma u_{1Y} + 4\Gamma u_{2Y}, \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

$$\begin{aligned} H_2 u_{0Y} + H_0 H_1 u_{0YY} + \frac{1}{6} H_0^3 u_{0YYY} \\ + H_1 u_{1Y} + \frac{1}{2} H_0^2 u_{1YY} + H_0 u_{2Y} + u_3 = -\Gamma H_{1XX} \quad \text{at } Y = 0, \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

$$u_3 \rightarrow 0 \quad \text{at } Y \rightarrow \infty. \quad (\text{B.31})$$

となる. これらの式から u_3 は

$$\begin{aligned}
u_3^\pm = & -\frac{1}{4} \left[\frac{1}{2} (2\Gamma \mp 1) H_{0XXX} - 4\Gamma H_{0XX} \right] Y^2 e^{(2\Gamma \mp 1)Y} \\
& -\frac{1}{2} \left[(\mp 1 + 4\Gamma) H_0 H_{0XX} + (\mp 1 + 4\Gamma) H_{0X}^2 \pm 2\Gamma H_{0XX} - (1 \mp 2\Gamma) H_{1XX} \right. \\
& \quad \left. \pm \frac{1}{4} (6\Gamma \mp 1) H_{0XXX} - 2\Gamma H_0^2 \mp 4\Gamma H_1 \mp 4\Gamma H_0 - 4\Gamma \right] Y e^{(2\Gamma \mp 1)Y} \\
& + \left[(\pm 1 - 2\Gamma) H_2 - 2\Gamma H_1 - \Gamma H_{1XX} - \frac{1}{2} H_0 H_{0XX} \mp 2\Gamma H_0^2 \right. \\
& \quad \left. + (1 \mp 4\Gamma) H_0 H_1 - 2\Gamma H_0 \pm \frac{1}{6} (1 \mp 6\Gamma) H_0^3 \right] e^{(2\Gamma \mp 1)Y}. \quad (B.32)
\end{aligned}$$

と与えられる. (B.10) 式からは,

$$\begin{aligned}
H_{0T} = & (H_2 u_{0Y}^+ + H_0 H_1 u_{0YY}^+ + \frac{1}{6} H_0^3 u_{0YYY}^+ \\
& + H_1 u_{1Y}^+ + \frac{1}{2} H_0^2 u_{1YY}^+ + H_0 u_{2Y}^+ + u_{3Y}^+) - H_{0X} u_{1X}^+ \\
& - 4\Gamma (u_0^+ + H_0 u_{0Y}^+ + H_1 u_{0Y}^+ + H_2 u_{0Y}^+ + \frac{1}{2} H_0^2 u_{0YY}^+ + H_0 H_1 u_{0YY}^+ + \frac{1}{6} H_0^3 u_{0YYY}^+ \\
& + u_1^+ + H_0 u_{1Y}^+ + H_1 u_{1Y}^+ + \frac{1}{2} H_0^2 u_{1YY}^+ + u_2^+ + H_0 u_{2Y}^+ + u_3^+) \\
& - (H_2 u_{0Y}^- + H_0 H_1 u_{0YY}^- + \frac{1}{6} H_0^3 u_{0YYY}^- \\
& + H_1 u_{1Y}^- + \frac{1}{2} H_0^2 u_{1YY}^- + H_0 u_{2Y}^- + u_{3Y}^-) + H_{0X} u_{1X}^- \\
& + 4\Gamma (u_0^- + H_0 u_{0Y}^- + H_1 u_{0Y}^- + H_2 u_{0Y}^- + \frac{1}{2} H_0^2 u_{0YY}^- + H_0 H_1 u_{0YY}^- + \frac{1}{6} H_0^3 u_{0YYY}^- \\
& + u_1^- + H_0 u_{1Y}^- + H_1 u_{1Y}^- + \frac{1}{2} H_0^2 u_{1YY}^- + u_2^- + H_0 u_{2Y}^- + u_3^-) \quad (B.33)
\end{aligned}$$

が得られる. ここに, (B.14) 式, (B.21) 式, (B.27) 式および (B.33) 式を用いることで無次元化したステップ位置の直線からのずれの ϵ の展開の最低次 H_0 の時間変化は

$$H_{0T} = -\frac{3}{2} \Gamma H_{0XXX} - 2\Gamma H_{0XX} - H_{0X}^2. \quad (B.34)$$

と得られる. これは蔵本-シバシンスキー方程式と同様の形をしている. ここからまた適当に時間と座標および振幅をスケールし直せば (3.17) 式が得られる.

$O(\epsilon^4)$

$O(\epsilon^3)$ のオーダーまでと同様のことをすると 4 次のオーダーからは

$$\begin{aligned} H_{1T} = & -\frac{1}{2}\Gamma H_{0XXXX} - 2\Gamma H_{0XX} - \frac{3}{2}\Gamma H_{1XXXX} - 2\Gamma H_{1XX} - 2H_{0X}H_{1X} \\ & - \frac{1}{2}\Gamma H_{0XXXXXXXX} + \frac{1}{4}H_{0XX}^2. \end{aligned} \quad (\text{B.35})$$

が得られる. したがって, $H = H_0 + \epsilon H_1$ とすれば ϵ の 1 次までの精度で

$$\begin{aligned} H_T = & -\frac{1}{2}\Gamma(3 + \epsilon)H_{XXXX} - 2\Gamma(1 + \epsilon)H_{XX} - H_X^2 \\ & - \frac{1}{2}\epsilon\Gamma H_{XXXXXXXX} - \frac{1}{4}\epsilon\Gamma H_{XX}^2 \end{aligned} \quad (\text{B.36})$$

が得られる. 以下同様の手続きでより高次の補正項まで得られる.

参考文献

- [1] 黒田登志雄: 結晶は生きている (サイエンス社, 1984).
- [2] 関連したテーマの解説記事として, 上羽牧夫: 日本結晶成長学会誌 **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; 佐藤正英, 上羽牧夫: 日本結晶成長学会誌 **23** (1996) No. 5 (掲載予定).
- [3] A. V. Latyshev, A. L. Aseev, B. Krasilnikov and S. I. Stenin: Surf. Sci. **213** (1989) 157.
- [4] Y. Homma, R. J. Mccland and H. Hibino: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) L2254.
- [5] T. Kimoto, A. Itoh and H. Matsunami: Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 3645.
- [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] M. Uwaha: Phys. Rev. B **46** (1992) 4364.
- [10] M. Uwaha: J. Cryst. Growth **128** (1993) 87.
- [11] M. Sato and M. Uwaha: Phys. Rev. B **51** (1995) 11172.
- [12] M. Sato and M. Uwaha: Europhys. Lett. **38** (1995) 639.
- [13] M. Sato and M. Uwaha: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 2146.
- [14] S. Stoyanov: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 1.
- [15] S. Stoyanov, H. Nakahara and M. Ichimura: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 254.

- [16] A. Natori: *J. Appl. Phys.* **33** (1994) 3538.
- [17] B. Houchmandzadeh, C. Misbah and A. Pimpinelli: *J. Phys. I France* **4** (1994) 1843.
- [18] O. Pierre-Louis and C. Misbah: *Rhys. Rev. E* **53** (1996) R4318.
- [19] M. Sato and M. Uwaha: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 1515.
- [20] G. S. Bales and A. Zangwill: *Phys. Rev. B* **41** (1990) 5500.
- [21] G. Ehrlich and F. G. Hudda: *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 1039.
- [22] J. A. Strosio, D. T. Pierce, M. D. Stiles, A. Zangwill and L. M. Sander: *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 4246.
- [23] Y. Saito and M. Uwaha: *Phys. Rev. B* **49** (1994) 10677.
- [24] A. V. Latyshev, H. Minoda, Y. Tanishiro and K. Yagi: *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 94.
- [25] A. Ichimiya, Y. Tanaka and K. Ishiyama: *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 4721.
- [26] W. W. Mullins and J. P. Hirth: *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 1039.
- [27] P. Bennema and G. H. Gilmer: in *Crystal Growth: An Introduction*, ed. P. Hartman (North-Holland, Amsterdam, 1973), 263.
- [28] C. van Leeuwen, R. van Rosmalen and P. Bennema: *Surf. Sci.* **44** (1974) 213.
- [29] X. S. Wang, J. L. Goldberg, N. C. Bartelt, T. L. Einstein and E. D. Williams: *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 2431.
- [30] C. Alfonso, J. C. Heyraud and J. J. Métois: *Surf. Sci.* **262** (1992) 371.
- [31] M. Sato and M. Uwaha: (unpublished).
- [32] V. I. Marchenko and A. Ya. Parshin: *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **79** (1980) 257 [*Sov. Phys. -JETP* **52** (1980) 120].

- [33] M. Uwaha: J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 1681.
- [34] M. Uwaha, Y. Saito and M. Sato: J. Cryst. Growth **146** (1995) 164.
- [35] D. Kandel and J. D. Weeks: Phys. Rev. Lett **74** (1995) 3632.
- [36] F. C. Frank: in *Growth and Perfection of Crystals*, ed. R. H. Doremus, B. W. Roberts and D. Trunbull, (John Wiley and Sons, , New York) (1958) p. 393.
- [37] D. J. Benney: J. Math. Phys. **45** (1966) 150.
- [38] 川原琢治: ソリトンからカオスへ (朝倉, 1993).
- [39] T. Kawahara: Phys. Rev. Lett. **51** (1983) 380.
- [40] T. Kawahara and M. Takaoka: Physica D **39** (1989) 43.
- [41] 市川昌和: 日本結晶学会誌 **33** (1991) 339.
- [42] S. Stoyanov: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) L659.
- [43] A. Natori, H. Fujimura and H. Yasunaga: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 1164.
- [44] D. Kandel and E. Kaxiras: Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 1114.
- [45] C. Alfonso, J. C. Heyraud and J. J. Métois: Surf. Sci. Lett. **262** (1993) 745.
- [46] Y. Homma, N. Aizawa and T. Ogino: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L241.
- [47] I. Bena, C. Misbah and A. Valance: Phys. Rev. B **47** (1993) 7408.
- [48] W. W. Mullins and R. F. Sekerka: J. Appl. Phys. **34** (1963) 323.
- [49] M. Kardar, G. Parisi and Y. C. Zhang: Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 889.
- [50] Y. Kuramoto and T. Tuzuki: Prog. Theor. Phys. **55** (1976) 356.
- [51] G. I. Sivashinsky: Acta Astronaut. **4** (1977) 1177.

- [52] 森肇, 蔵本由紀: 散逸構造とカオス (岩波, 1994).
- [53] E. D. Williams, E. Fu, Y. -N. Yang, K. Kandel and J. D. Weeks: Surf. Sci. **336** (1995) L746.
- [54] C. Misbah, O. Pierre-Louis and A. Pimpinelli: Phys. Rev. B **51** (1995) 17283.
- [55] J. J. Métois and D. E. Wolf: Surf. Sci. **298** (1993) 71.