表面原子のドリフトによるステップのバンチング

佐藤 正英*・**・上羽 牧夫*

*名古屋大学大学院理学研究科 ☎ 464-8602 愛知県名古屋市千種区不老町

**学習院大学計算機センター ☎ 171-8588 東京都豊島区目白 1-5-1

(1999年8月2日受理)

Step Bunching Induced by the Drift of Adatoms

Masahide SATO*・** and Makio UWABA*

*Department of Physics, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8602

**Computer Center, Gakushuin University

1-5-1 Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171-8588

(Received August 2, 1999)

Our theoretical study of step bunching induced by the drift of adatoms is reviewed. The theory may apply to the bunching in Si(111) vicinal faces with direct current heating. In the occurrence of evaporation of adatoms (nonconserved system), a vicinal face is unstable when the velocity of the down-hill drift exceeds a critical value. After the instability, the terrace width L grows as $L \sim t^\beta$ with the value of β smaller than 1/2 in an early stage, and saturates if the drift velocity is small. The saturation of L is expected from the Benney equation, which governs the surface profile near the threshold of instability. With increasing drift velocity the bunch size grows via coalescence and the exponent β approaches 1/2. When the evaporation is neglected (conserved system), a vicinal face is always unstable with the drift. The terrace width grows by coalescence of bunches and $\beta \approx 1/2$ independent of the form of the step repulsion.

1. は じ め に

微斜面上の等間隔ステップ列が不安定になるステップのバンチングが、分子線エピタキシー (MBE)^{1, 2)}や有機金属気相成長法 (MOCVD)^{3, 4)}による GaAs の成長時や、Si の直流電流での加熱による昇華時⁵⁻⁹⁾に観察されている。

これらのうち GaAs の MBE 成長などでは、上段のテラスからと下段のテラスからのステップへの表面原子の取り込みやすさの違いがバンチングを引き起こすと考えられている。この効果は Ehrlich-Schwoebel (ES) 効果^{10, 11)}と呼ばれており、下段のテラスから表面原子を取り込みやすい場合には結晶が昇華している時にバンチングを起こし、上段のテラスから取り込みやすい場合には成長している時にバンチングを起こすことが理論的研究¹²⁻¹⁶⁾からわかっている。

一方で、Si の通電加熱時のバンチングは、試料にかかる電場のために、有効電荷¹⁷⁾を持つ表面原子のドリフト流が生じることによって考えられている¹⁸⁻²¹⁾。最近の実験では、バンチング時にテラス幅が加熱時間の 1/2 乗で増加することが報告されている^{8, 9)}。低温 (945℃) では表面原子の拡散距離は 1.3×10^6 Å とステップ間隔に比べて十分に長く、表面原子の蒸発速度も 8×10^{-4} layer/s と遅いのに対して、高温 (1273℃) では表面原子の拡散距離は 5.7×10^4 Å と短く、表面原子の蒸発速度も 3.4 layer/s と速くなっており⁸⁾、それぞれの場合が表面原子の蒸発が無視できる系 (保存系) と蒸発が無視できない系 (非保存系) に対応すると考えられる。

以下では、Si の (111) 面での通電加熱時のバンチングを念頭におき、表面原子のドリフトの効果を取り入れたステップ流モデルを用いて、表面原子の気相への蒸発がある場合 (非保存系) とない場合 (保存系) でのバンチングについて調べた結果を紹介する。

Fig. 1 Motion of adatoms on a vicinal face.

2. モデル

ここでは、Stoyanov が用いた表面原子のドリフト流の効果を取り入れたステップ流モデル^{18, 21~26)}を用いる。直線ステップが一方向に並んでいる微斜面を考える (Fig. 1)。ステップの下段方向に y 軸をとりステップに沿った揺らぎは無視する。表面原子は結晶表面上を拡散係数 D_s で滞在時間 τ の間拡散して蒸発する。また、外場により速度 v でステップ下段方向にドリフト流が生じるとする。この時、表面原子密度 $c(y, t)$ の従う拡散方程式は、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - v \frac{\partial c}{\partial y} - \frac{1}{\tau} c \quad (1)$$

で与えられる。ステップを飛び越えてのテラス間の拡散はないものとすれば^{27, 28)}、表面拡散とドリフトによるステップからの表面原子の流出量は、表面原子密度とステップ位置での平衡表面原子密度の差に比例する。 n 番目のステップの両側で

$$\pm D_s \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y_n \pm} \mp v c|_{y_n \pm} = K_{\pm} (c|_{y_n \pm} - c_n) \quad (2)$$

が成り立つ。ここで、 y_n は n 番目のステップの位置で、添字の+ (-) はステップの下 (上) 段側のテラスを表している。 $K_{\pm}$ はカイネティック係数と呼ばれ、ステップと下 (上) 段のテラスでの原子のやり取りのしやすさを表している。 K_+ と K_- の値が異なることが ES 効果^{10, 11)} であるが、簡単のために $K_+ = K_- = K$ として、この効果は無視することにする。 c_n は n 番目のステップでの平衡表面原子密度である。隣接したステップ間に $\zeta_n = A \sum_{m=n \pm 1} (y_n - y_m)^{-v}$ の相互作用ポテンシャルがある場合 (Si(111) で重要と考えられる弾性的な相互作用の場合には^{29, 30)} $v=2$)、 c_n は ζ_n から導かれる力のために孤立ステップでの値 c_{eq}^0 から変化し、

$$c_n = c_{eq}^0 \left[1 + \frac{\Omega v A}{k_B T} \sum_{m=n \pm 1} (y_n - y_m)^{-(v+1)} \right] \quad (3)$$

となる (Ω : 原子面積)。準静的近似 ($\partial c / \partial t = 0$) のもとで、(2) 式を境界条件として (1) 式を解きテラス上の表面原子密度 $c(y)$ を決めれば、ステップの速度 V_n は

$$V_n = \frac{dy_n}{dt} = \Omega K (c|_{y_n+} - c_n) + \Omega K (c|_{y_n-} - c_n) \quad (4)$$

で与えられる。

3. 非保存系でのバンチング

非保存系、つまり気相への表面原子の蒸発がある系でのバンチングについて考える。(4) 式からステップの速度 V_n は両側のテラス幅 l の関数として与えられる²³⁾。まず、テラス幅 l_0 に微少な長波長の揺らぎが加わったときの微斜面の安定性を調べてみよう。ゆらぎの波長がステップ間隔に比べて十分に長ければ、ステップ密度 (l の逆数) ρ の時間発展を考えれば良い。テラス幅について V_n の連続体極限をとれば、 $V_n \rightarrow V(\rho, \rho', \rho'', \dots)$ と、ステップの速度はステップ密度とその微分の関数として表せる。連続の式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y} \rho V = 0 \quad (5)$$

を使うと、ステップ密度の揺らぎ $\tilde{\rho} = \delta \rho e^{i k y + \omega_k t}$ の線形増幅率 ω_k が計算できる^{22, 23)}。それを

$$\omega_k = i \gamma_1 k + \gamma_2 k^2 + i \gamma_3 k^3 + \gamma_4 k^4 \quad (6)$$

と書くと ω_k の実部は振幅の増幅を表している。 k^2 の項は長波長のゆらぎの安定性、 k^4 の項は短波長のゆらぎの安定性を決めている。 γ_4 は斥力の相互作用の場合には常に負になるので、短波長のゆらぎに対して微斜面は安定である。 γ_2 はステップ間の斥力から生じる臨界速度

$$v_c = \frac{2 D_s^2 \Omega v (v+1) A}{K \tau k_B T l_0^{v+1}} \quad (7)$$

を使って $\gamma_2 \propto (v - v_c)$ という形に書けるので、ドリフトの速さが閾値 v_c を超えると等間隔ステップ列は不安定になることがわかる。 ω_k が最大となる最も不安定なゆらぎの波数は $k_{\max} = \sqrt{\gamma_2 / 2 \gamma_4} \propto \sqrt{v - v_c}$ であり、この波数のゆらぎが選択的に増大する。 ω_k の虚部はステップ間隔のゆらぎの伝播を表している。不安定化が起きる閾値近傍では、最も不安定なゆらぎは長波長なので、増幅したゆらぎは速度 $-v_1$ で伝播するとみなせる。

はじめの微斜面でのステップ密度 ρ_0 を用いて (6) 式で $\omega \rightarrow \partial / \partial t$, $i k \rightarrow \rho_0^{-1} \partial / \partial y$ と置き換えれば、ゆらぎ $\tilde{\rho}$ の線形時間発展方程式が得られる。ここでは、さらに非線形項を考慮して不安定化の閾値近傍でのステップ密度の時間発展を考えよう。閾値近傍で重要な非線形項は、 ρV を $\tilde{\rho}$ で展開すると現れる $[V_0'(\rho_0) + \rho_0 V_0''(\rho_0) / 2] \tilde{\rho}^2$

という非線形項である。この項を考慮するとスケール変換した時間 $T (\sim \gamma_2^2 t)$ と座標 $Y (\sim \gamma_2^{1/2} (y + \gamma_1 t))$ を用いて、ステップ密度のゆらぎ $N (\sim \gamma_2^{-3/2} \tilde{\rho})$ の時間発展は

$$\frac{\partial N}{\partial T} = -\frac{\partial^2 N}{\partial Y^2} - \delta \frac{\partial^3 N}{\partial Y^3} - \frac{\partial^4 N}{\partial Y^4} - N \frac{\partial N}{\partial Y} \quad (8)$$

と表せる^{16, 22, 23)}。 $\delta (\propto \gamma_2^{-1/2})$ は閾値近傍で大きな値をとる無次元のパラメータである。(8) 式は Benney 方程式³¹⁾と呼ばれ、 δ が大きい時には等間隔なパルス列を解にもつ³²⁾。したがって、ドリフトにより不安定化した微斜面には周期的なステップの束が現れることが期待される。

この理論の結果のようにバンチングのさいにすぐに束の成長が止まって束が並ぶ実験例もあるが、Si の実験ではテラス幅が $t^{1/2}$ でゆっくり増加する^{8, 9)}ので、(8) 式から期待される安定なステップの束の形成とは一致しない。そこで、元に戻って、ステップ速度の式 V_n を数値積分してバンチングの様子を調べてみよう。Fig. 2 はドリフト流が弱い時のステップ位置の時間変化である。1つの線が1本のステップの軌跡を表している。ドリフト流が弱い時には、ほぼ均一であったステップ密度が緩やかに変化し、だんだんと束が大きくなる。ゆっくりと動くステップの束に単独のステップが衝突し、続いて反対側から別なステップが放出されるステップの玉突き現象が繰り返され⁵⁾、テラス上には何本かのステップが単独で存在する。テラス幅の時間変化は Fig. 3 のようになり、Fig. 2 でみられるように2つの束が接近した時に束が壊れたり、新しく束が作られたりしながらテラス幅の

Fig. 2 Motion of steps with the small drift velocity in the nonconserved system. $\Omega D_s c_s^0 = 1$, $x_s (= \sqrt{D_s \tau}) = 4$, $D_s / K x_s = 0.1$, $v = 2$, $\Omega A v / k_B T = 5 \times 10^{-5}$, $F (= v x_s / D_s) = 5.0 \times 10^{-2}$.

調整を行い、0.25 程度の幂で増加している。ドリフトが強くなるとこの幂は増加し 1/2 に近づく。1/2 に近い幂が得られたときの時間変化を表したのが Fig. 4 で、この時には単独のステップの束との玉突きを繰り返しながら束同士が衝突合体を繰り返して束は成長する。数値計算でも、十分に時間がたてば Benney 方程式で期待されるような等間隔なステップの束が現れるが、そのときの束の間隔が表面拡散距離と同程度以上であることを考えると、Si の実験^{8, 9)}ではドリフトが強いときのバンチングの初期段階を観察しているものと思われる。

Fig. 3 Time evolution of the terrace width in the nonconserved system: $\square F = 0.05$; $\diamond F = 0.2$; $\triangle F = 0.5$. The dotted lines represent $L \sim t^{0.25}$, $L \sim t^{0.3}$, $L \sim t^{0.5}$.

Fig. 4 Motion of steps with $F = 0.5$ in the nonconserved system. The other parameters are the same as in Fig. 2.

4. 保存系でのバンチング

次に、比較的低温で表面原子の蒸発が無視できるような場合（保存系）を考えてみよう。(7) 式で $\gamma \rightarrow \infty$ とすればわかるように、保存系では不安定化の臨界点は $v_c = 0$ となり、等間隔ステップ列は下段方向のドリフト流に対して常に不安定化することになる。また、 $\gamma_1 = 0$ となるので、不安定化の閾値近傍では増幅したゆらぎの伝播は $\gamma_3 k^3$ から生じ、その速度は波数に依存するようになる。非保存系で現れた形の非線形項は現れないので、非線形効果も異なる。

これらの違いは数値計算をすると、よりはっきりする^{25, 26)}。Fig. 5 は保存系でのステップ位置の時間変化を表す。非保存系とは異なり束とステップの玉突き衝突は起きず、テラス上にはステップが単独では存在しない。テラス幅は束同士が対となって衝突合体することを繰り返しながら大きくなる。保存系でのテラス間隔の時間変化を示したのが Fig. 6 である。斥力の幕にかかわらずテラス幅は $L \sim t^{1/2}$ と増加していく。斥力の幕の違いは束内の平均ステップ間隔 l_0 に影響し、 $l_0 \sim t^{-1/(v+1)}$ と時間とともに密になっていく^{24~26)}。

保存系の考察では、テラスとステップの束がはっきりと別れているので、ステップ密度の時間変化を考えることよりも束の位置の変化を追跡するほうが便利である (Fig. 7)。テラス幅の時間変化は、テラス幅のゆらぎに起因する束の対衝突で説明できる^{25, 26)}。 N 本のステップからなる束が幅 L の広いテラスを挟んで等間隔に並んでいるとしよう。束内のステップの平衡原子密度を上

段側から $c_1, c_2, \dots, c_N$ とすると、広いテラスの上段側のステップ位置では平衡原子密度は c_1 下段側では c_N となる。保存系では表面原子の気相への蒸発がないため、表面拡散とドリフト流によって一方のステップから流出した原子はもう一方のステップにすべて流入するので、表面原子の流れ j は

$$j \approx -D_s \frac{c_1 - c_N}{L} + \frac{c_1 + c_N}{2} v \quad (9)$$

と表せる。第1項が拡散の効果、第2項がドリフトの効果である。テラス幅のゆらぎにより広いテラスと狭いテラスが交互に現れたとしよう。 L は十分に大きいため揺らぎによる c_1 および c_N の変化は無視できるので、流量の変化は (9) 式の第1項からの寄与が大きい。ステップ間の斥力により $c_1 > c_N$ であることを考慮すると、広いテラスでは流量が増加し狭いテラスでは流量が減少す

Fig. 6 Time evolution of the terrace width in the conserved system: $\circ v=2, \Omega A v / k_B T = 10^{-4}$; $\diamond v=4, \Omega A v / k_B T = 10^{-6}$; $\triangle v=6, \Omega A v / k_B T = 10^{-8}$.

Fig. 5 Motion of steps in the conserved system: $\Omega D_s c_{eq}^0 = 1$, $D_s / K = 0.1$, $v / D_s = 0.5$, $v = 2$, $\Omega A v / k_B T = 1.0 \times 10^{-4}$.

Fig. 7 Pairing of bunches consisting of N steps.

る。したがって、上段側が広いテラスの東は前進し上段が狭いテラスの東は後退することになり東の衝突が起きる。東の内部構造を考えると、両端の平衡密度の差がステップの数に比例して

$$c_1 - c_N \approx \frac{2c_{eq}vN}{K} \quad (10)$$

となることがわかる。(9) 式を使って2つの東が衝突するまでの時間 t_{col} を

$$t_{col} \sim \frac{NK}{\Omega D_s c_{eq} v} L^2 \quad (11)$$

と見積もることができる。Fig. 5 のように東の衝突が次々と繰り返されるとすれば、これで $L \propto t^{1/2}$ が説明できる。実験で知られているパラメータの値を用いて、テラス幅が2倍になるまでの時間 t_{col} を見積もると²⁵⁾、比例定数や有効電荷の不定性を考慮すれば実験値と比べても妥当な範囲である。東内のステップ間隔 l_b についても (10) 式から導出でき、

$$l_b \sim \left(\frac{vA_s K}{k_B T v N^2} \right)^{1/(v+1)} \quad (12)$$

となる。 $L \sim N \sim t^{1/2}$ なので $l_b \sim t^{-1/(v+1)}$ となる。シミュレーションの結果と (12) 式を比較すると、これらは係数まで含めて良く一致している²⁶⁾。実験的にこの量を決めることでステップ間相互作用の冪を決めることも可能であろう。 L の時間変化や l_b と東の大きさ N の関係についてはそれぞれ他のグループによっても同じ結論が得られている^{33, 24)}。

5. お わ り に

ここでは、Si の通電加熱時のバンチングを念頭におき、表面原子のドリフトによるバンチングについてステップ流モデルを用いて調べた結果を報告した。不安定化の強さや蒸発の効果の有無により、ステップの東が周期構造を作ったり、冪則に従い成長するなど多様な振る舞いをする事がわかった。そのほかに Si(111) 面のバンチングで興味深いのは、温度によってバンチングを引き起こす電流の向きが少なくとも2度反転する現象である^{5, 6, 8, 9)}。原因については、表面拡散距離の大小¹⁸⁾、有効電荷の変化¹⁷⁾、表面空孔の寄与³⁴⁾などいろいろな機構が考えられているが、最近 Stoyanov が面白い提案をしている^{35, 36)}。ここで使ったモデルは、原子がステップを超えていく時に一旦結晶化が起きると考えていたが、実はステップを素通りすることが無視できないというのである。この場合には、結晶化の速さはステップ位置というよりはその付近一帯の平均原子密度によって決まることになる。すると、バンチングの起きるドリフトの方向がこれまでの話と逆転する。上段へ向かうドリフトがあ

ると、表面原子密度が高くなった領域がステップ間隔の狭いところよりも上段側に移り、そこにあるステップの後退が遅くなるので、ドリフトの上流側のステップが追いつくのを更に容易にするという仕組みである。これは溶液成長で溶液の流れがある場合のバンチング³⁷⁾とよく似ている。彼は Si(111) 面での 1250°C 付近での逆転現象がこれで説明できるとしている。ステップの東中の l_b の冪の温度変化は 1250°C より少し下ではステップを超えた拡散が重要になっており、少し上ではそうでないことを示唆しているとの報告もある³⁸⁾。いずれにしても、930°C の低温での実験²⁷⁾はこのモデルを支持しているので、ここで検討した 945°C と 1273°C では、ステップをすり抜ける拡散は重要ではないようだ。このように何の変哲もなさそうなドリフトによるバンチングだけでも、条件の変化によってこんなにもさまざまな起こり方をするのである。

ここで紹介した研究は、日本学術振興会未来開拓研究事業研究プロジェクト「成長表面界面の動的挙動と原子スケールシミュレーション」および文部省科学研究費補助金の援助のもとに行われたものである。

文 献

- 1) H.-W. Ren, X.-W. Shen and T. Nishinaga: J. Cryst. Growth **166**, 217 (1996).
- 2) P. Tejedor, P. Šmilauer, C. Robertsand and B.A. Joyce: Phys. Rev. Lett. **59**, 2341 (1999).
- 3) M. Kasu and N. Kobayashi: Appl. Phys. Lett. **62**, 1262 (1993).
- 4) T. Fukui, J. Ishizaki, S. Hara, J. Motohisa and H. Hasegawa: J. Cryst. Growth **146**, 183 (1995).
- 5) A.V. Latyshev, A. Aseev, A. Krasilnikov and S. Stenin: Surf. Sci. **213**, 157 (1989).
- 6) Y. Homma, R. McClelland and H. Hibino: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L 2254 (1990).
- 7) L.V. Litvin, A.B. Krasilnikov and A.V. Latyshev: Surf. Sci. Lett. **244**, L 121 (1991).
- 8) Y.-N. Yang, E.S. Fu and E.D. Williams: Surf. Sci. **356**, 101 (1996).
- 9) A.V. Latyshev, H. Minoda, Y. Tanishiro and K. Yagi: Surf. Sci. **401**, 22 (1998).
- 10) R.L. Schwoebel and E.J. Shipsey: J. Appl. Phys. **37**, 3582 (1966).
- 11) G. Ehrlich and F.G. Hudda: J. Chem. Phys. **44**, 1039 (1966).
- 12) M. Uwaha: Phys. Rev. B **46**, 4364 (1992).
- 13) M. Uwaha: J. Cryst. Growth **128**, 92 (1993).
- 14) A. Pimpinelli, I. Elkinani, A. Karma, C. Misbah and J. Villain: J. Phys. Condens. Matter **6**, 2661 (1994).
- 15) M. Sato and M. Uwaha: Phys. Rev. B **51**, 11172 (1995).
- 16) M. Sato and M. Uwaha: Europhys. Lett. **32**, 639 (1995).

- 17) D. Kandel and E. Kaxiras: *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1114 (1996).
- 18) S. Stoyanov: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 1 (1991).
- 19) A. Natori, H. Fujimura and H. Yasunaga: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 1164 (1992).
- 20) A. Natori, H. Fujimura and M. Fukuda: *Appl. Surf. Sci.* **60/61**, 85 (1992).
- 21) A. Natori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3538 (1994).
- 22) C. Misbah and O. Pierre-Louis: *Phys. Rev. E* **53**, R 4319 (1996).
- 23) M. Sato and M. Uwaha: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1515 (1996).
- 24) S. Stoyanov and V. Tonchev: *Phys. Rev. B* **58**, 1590 (1998).
- 25) M. Sato and M. Uwaha: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 3675 (1998).
- 26) M. Sato and M. Uwaha: *Surf. Sci.*, in press.
- 27) D.-J. Liu, E.S. Fu, M.D. Johnson, J.D. Weeks and E.D. Williams: *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2799 (1996).
- 28) E.S. Fu, M.D. Johnson, D.-J. Liu, J.D. Weeks and E.D. Williams: *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1091 (1996).
- 29) V.I. Marchenko and A. Ya. Parshin: *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **79**, 257 (1980) [*Sov. Phys. JETP* **52**, 129 (1980)].
- 30) A. Pimpinelli and J. Villain: "Physics of Crystal Growth" (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- 31) D.J. Benney: *J. Math. Phys.* **45**, 150 (1966).
- 32) T. Kawahara: *Phys. Rev. Lett.* **51**, 380 (1983).
- 33) D.-J. Liu and J.D. Weeks: *Phys. Rev. B* **57**, 14891 (1998).
- 34) C. Misbah, O. Pierre-Louis and A. Pimpinelli: *Phys. Rev. B* **51**, 17283 (1995).
- 35) S. Stoyanov: *Surf. Sci.* **370**, 345 (1997).
- 36) S. Stoyanov: *Surf. Sci.* **416**, 200 (1998).
- 37) A.A. Chernov: *J. Cryst. Growth* **118**, 333 (1992).
- 38) K. Fujita, M. Ichikawa and S. Stoyanov: The Third East-West Surface Science Workshop (Pamporovo, 1999) の報告.