基礎講座

# 薄膜結晶成長の基礎

## 第2回「結晶の核生成」

名古屋大学大学院理学研究科物理学教室 464-8602名古屋市千種区不老町

上羽牧夫

この講座では,薄膜成長に関連した結晶成長理論の基礎的なことを数回に分けて解 説している<sup>2</sup>.今回は結晶の核生成について解説する.核生成の熱力学を説明したあ と,核生成の際にクラスターサイズの時間変化がどうなっているかを見る.そして薄 膜成長にとって重要な2次元核生成,とくに分子線エピタキシのように非常に高過飽 和度での成長で核生成がどうなるかを議論する.最後にエピタキシャル成長につなが る不均一核生成の熱力学を学び,次回へつなぐ.

## 2 結晶の核生成

液相や気相から出発したとき,温度,圧力などのパラメタが変化して,液体や気体よ りも固体の自由エネルギーが低くなったとしても,自由エネルギーの低い方へ向かう 熱力学的変化に対してこの状態はまだ準安定であり,相転移は起こらない.何故なら, 過飽和状態でN 個の粒子からなる小さな結晶を作ると, $\Delta\mu N$  だけ自由エネルギーが 低下するが,同時に結晶と環境相との界面ができ,表面積 (~ $N^{2/3}$ )に比例する界面 自由エネルギーの上昇を伴う.このためN が小さければ全自由エネルギーは上昇して しまう.ギブス-トムスン効果のために有効駆動力が負になっているのである.自由エ ネルギーが低い結晶状態になるには,どこかに結晶が成長する出発点となる,ある程 度以上の大きさの結晶の種 (seed) が必要である.この微結晶が初めから用意されたも のでなく,自発的に発生する場合は結晶核とよばれる.核が体系内の熱ゆらぎによっ て自発的につくられる過程が結晶の核生成 (nucleation) である.1.4 で見たように結 晶の層成長の際に,ファセット上に新しい原子層が形成されるときも,これと同様な 2 次元的な核生成が起きる.

## 2.1 核生成の熱力学

液体や気体の中に小さな固体の種ができたときの自由エネルギーを調べる.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Makio Uwaha. E-mail:uwaha@nagoya-u.jp; http://slab.phys.nagoya-u.ac.jp/uwaha/ <sup>2</sup>このノートは主に文献 [1], [2] と [3](e) の第 3 章から抜粋して手を加えたものである.



#### 自由エネルギー超曲面と臨界核

液体あるいは気体が安定な状態と、それを急冷してできた過冷却状態での自由エ ネルギーは図式的に描くと図 2.1 のようになっていると考えられる.原点は一様な液 体(気体)の状態である.第1の軸はそこに発生した結晶の種になりうるクラスター (cluster)—これを核と呼ぶ—の大きさ(粒子数 $N_{S}$ )を表わし,第2の軸はそれ以外の 核の自由度(形の変化など)をまとめて象徴的に表わしたものである.急冷前には自 由エネルギーは図 2.1(a) のように原点の一様な状態が一番低い.個々の状態の実現確 率は $e^{-\delta G/k_{
m B}T}$ に比例するから,原点近くの状態を除いては実現確率はほとんど零で, 結晶とは呼べないような小さなクラスターがゆらぎにより生成するだけである.急冷 によって自由エネルギーは図 2.1(b) のようになる.第1の軸に沿って進むと Ns の大 きな結晶ができている状態では,自由エネルギーは一様な液体状態よりもはるかに低 い.こうになると,急冷前には原点近傍にだけあった実現確率が固体粒子の数 Ns の 大きな状態に漏れ出す、実際の核がどう生成するかを知ろうと思うと、本当は具体的 な原子の運動を問題にしなければならないが、このときの最も確からしい経路は図の 峠を通るものであろう、いったんこの峠を越えた状態が実現すれば、後は実現確率の 大きな自由エネルギーの低い状態に坂を転がり落ちるように核は成長する.したがっ て、この自由エネルギー超曲面上の鞍点の実現確率が問題である、

この鞍点における核を熱力学的臨界核 (thermodynamical critical nucleus) と呼ぶ. この状態は不安定な平衡状態であり,次のような特徴を持つ.

- 1. 核の大きさの変化に対し極大となっている.  $\delta N_{\rm S}$  の有限の変化に対し  $\delta G < 0$  だから, 核と環境は不安定な平衡にある.
- 2. 核の形の変化に対し極小となっている. つまり最も自由エネルギーを低くする形

状をとっている.

3. 格子間隔や歪みに対しても極小で,この N<sub>S</sub> での最も安定な原子配置である.

簡単のため形成される固体を結晶格子による異方性や歪みを無視して液滴のように 考えれば, α は定数で,最もできやすい核の形は球である.半径 R の関数として核生 成自由エネルギーは

$$\delta G(R) = -\frac{4\pi}{3}R^3 n_{\rm S}\Delta\mu + 4\pi R^2\alpha \qquad (2.1)$$

と書ける.ここで $n_{
m S} = 1/v_{
m S}$ は固体の分子数密度,

$$\Delta \mu = \mu_{\rm L}(T_{\rm L}, P_{\rm L}) - \mu_{\rm S}(T_{\rm L}, P_{\rm L}) \tag{2.2}$$

は環境相 L の温度  $T_L$ , 圧力  $P_L$  での固液の化学ポテンシャル差 (結晶化の駆動力)を表わす ((1.5) 式).  $\mu_S(T_L, P_L)$  は微結晶内の原子の化学ポテンシャル  $\mu_S(T_L, P_S)$  ではないことを注意しておく.臨界核は不安定だが熱平衡状態なので,  $\mu_L(T_L, P_L) = \mu_S(T_L, P_S)$ である.固体内部の圧力  $P_S$  は表面張力の効果で液体の圧力  $P_L$  より高い.

熱力学的臨界核

臨界核半径  $R_c$  は  $\delta G$  を極大にする半径である . (2.1) 式を R で微分し零とおくこと により

$$R_{\rm c} = \frac{2\alpha}{n_{\rm S}\Delta\mu} \tag{2.3}$$

が得られる.このときの自由エネルギーは

$$\delta G_{\rm c} \equiv \delta G(R_{\rm c}) = \frac{16\pi}{3} \frac{\alpha^3}{n_{\rm S}^2 (\Delta \mu)^2}$$
$$= \frac{4\pi}{3} R_{\rm c}^2 \alpha$$
$$= \frac{2\pi}{3} R_{\rm c}^3 n_{\rm S} \Delta \mu \qquad (2.4)$$

である.この式の2行目から $\delta G_c$ が表面自由エネルギーの1/3であること,3行目から $\Delta \mu$ による自由エネルギー低下量の1/2になっていることがわかる.後者の関係から,臨界核生成自由エネルギーの大小は臨界核の体積だけで決まっている.このことは後に下地上の核生成の問題を考えるときに有用である.

### 2.2 過飽和状態と核生成

核生成の最も簡単な場合として,気相が過飽和になったときにどのようなことが 起こるかを見てみよう.簡単のため,クラスターの構造は無視して,その大きさのみ に注目し,いろいろなクラスターがどのように大きくなっていくのかを調べよう.も しクラスターの構造まで考えようとすると大規模で高度な数値計算が必要になる.



図 2.2: 単位表面積あたりの入射率 (破線) と蒸発率 (実線) のサイズ依存性.それに対応した平衡分布 (ハッチ).(a) 未飽和蒸気圧,(b) 平衡蒸気圧,(c) 過飽和蒸気圧[2].

過飽和状態と核生成

気相中のクラスターについて,表面の単位面積から単位時間に蒸発する分子数と, 単位時間に入射する平均分子数は,クラスターを構成する粒子数Nの関数として図 2.2 のようになっていると考えられる.  $\Delta \mu < 0$ の未飽和状態,図 2.2(a)では,単位表 面積あたりの入射率はクラスターの大きさによらないが,蒸発率は小さいクラスター ほど大きい.これは表面曲率によるギブス・トムスン効果,つまり凸な表面では,分 子は平らな表面の分子に比べて平均的に結合が弱いことの結果であり,(1.27)式で有 効駆動力が表面張力の分だけ変化することに対応している.有効駆動力は粒子数変化 による自由エネルギー減少として定義され,(2.1)式の場合には,

$$\Delta \mu_{\rm eff} = -\frac{\partial(\delta G)}{\partial N_{\rm S}} = \Delta \mu - \frac{2\alpha}{Rn_{\rm S}} \tag{2.5}$$

が得られる.ただし,ここで $N_{\rm S} = (4\pi/3)R^3n_{\rm S}$ ,  $\partial(4\pi R^2)/\partial N_{\rm S} = 2/Rn_{\rm S}$ を使った. したがって $\Delta \mu < 0$ ならば $\Delta \mu_{\rm eff}$ は常に負であり,クラスターの平均的動向としては縮小していく.モノマー以外が出現するのは,原子の入射や蒸発が確率的な現象だからで,ゆらぎによる一時的なものである.

しかし気体密度を上げて入射率を増やすか,温度を下げて蒸発率を減らすかすると, 無限に大きなクラスターで収支がつりあう  $\Delta \mu = 0$ の平衡蒸気圧の状態,図 2.2(b)を 経て, $\Delta \mu > 0$ の過飽和状態,図 2.2(c)のようになる.入射率と蒸発率が一致する大き さ  $N_c$ の臨界核より大きなクラスターがもしあれば,ほぼ必ず成長することが期待さ



図 2.3: (a) ベッカー・デリンクのモデルではクラスターは単分子平均場と粒子を交換する.平均的には小さいクラスターからは単分子が溶出し,溶液から大きいクラスターに単分子が移る.(b) これによってクラスターサイズ N がひとつずつ変化する.

れる.しかし初めに図2.2(a)の灰色の分布から出発したとすると,大きなクラスター は存在しないので,成長できるクラスターはない.核生成で問題になるのは,この状 態から臨界核を超えるようなクラスターが実験的に測定可能な割合で出現しうるか, 出現しうるとしたら過飽和状態になってからどのくらいの時間がた経ってから,どの くらいの割合で出現するかということである.

クラスターの分布関数とその時間発展

ゆらぎの効果をふくむ確率的な過程を記述するには,クラスターサイズの分布関数を使って記述するのが便利である.N 粒子からなるクラスターの単位体積中の数を $n_N(t)$ としよう.このクラスターの分布関数は,もともと気体中の液体クラスターを記述する手段だが,ここでは気体あるいは溶液や液体中の固体クラスターとする.はじめの状態(図 2.2(a))では,ほとんどの分子はN = 1の単分子(モノマー,monomer)である.大きさNのクラスター数の変化は次のように書けるだろう:

$$\frac{\partial n_N(t)}{\partial t} = n_1(t)n_{N-1}(t)\sigma_{N-1} - n_1(t)n_N(t)\sigma_N + n_{N+1}(t)\lambda_{N+1} - n_N(t)\lambda_N.$$
(2.6)

ここで  $\sigma_N$  は大きさ N のクラスターと N = 1 の単分子が合体する衝突断面積と,衝突速度の積にあたる量であり,  $\lambda_N$  は大きさ N のクラスターが蒸発あるいは溶解によって単分子を失う割合である.単分子の出入りによってクラスター分布の時間変化を扱う方法はベッカー・デリンクの理論 (Becker-Döring theory) と呼ばれる (図 2.3).蒸発 (溶解) 率  $\lambda_N$  は, クラスターの大きさと温度が与えられれば,一意的に決まる.

このモデルでは粒子数は一つずつしか変化しないから,粒子数 N を変数とする空間を考えれば連続の式

$$\frac{\partial n_N(t)}{\partial t} = j_{N-1}(t) - j_N(t), \qquad (2.7)$$

$$j_N(t) = n_1(t)n_N(t)\sigma_N - n_{N+1}(t)\lambda_{N+1}$$
(2.8)



図 2.4: 分布関数の時間変化の一例.初期過飽和度が4のときの質量分布 Nn<sub>N</sub>(t)の 変化 [4].

が成り立つ (図 2.3(b)).  $j_N(t)$ は N が N + 1 に変わる流れを表す. (2.8) 式は  $N \ge 1$ に, また (2.6) 式と (2.7) 式は  $N \ge 2$  に対して成り立つ.単分子数の時間変化は

$$\frac{\partial n_1(t)}{\partial t} = f - 2n_1^2(t)\sigma_1 - n_1(t)\sum_{N=2}^{\infty} n_N(t)\sigma_N + 2n_2(t)\lambda_2 + \sum_{N=3}^{\infty} n_N(t)\lambda_N$$
(2.9)

である.ここで f は外部からの単分子の供給量で,後ほど 2 次元核生成を扱うときのことを考えてこの項をつけておく.閉じた系での核生成の場合はもちろん f = 0 である.

これらの方程式を解けば系の時間発展を調べることができる.ここではそれを実行 する余裕はないので,重要な結果だけをまとめておく(たとえば[2]参照).

- 1. 臨界核 N<sub>c</sub>より大きな核ができるにはある待ち時間が必要である.
- 2. その後,単分子数 n<sub>1</sub> があまり変化しないとみなせる間は一定の割合で臨界核が 生成される.この割合,定常核生成率は

$$j_{\rm st} \sim n_1 \sigma_{N_{\rm c}} n_1 e^{-\delta G_{N_{\rm c}}/k_{\rm B}T} \tag{2.10}$$

と表せる.これは $n_1$ を与えられたときの平衡での臨界核の数 $n_1 e^{-\delta G_{N_c}/k_{\rm B}T}$ と $n_1$ 個ある単分子が衝突合体する割合になっている.

定常核生成が実現している場合の数値計算の例を図 2.4 に示す.初期過飽和度が4の ときの質量分布 Nn<sub>N</sub>(t)の時間変化である.質量分布がサイズの大きいほうにだんだ んと広がっていく様子が分かる.



図 2.5: 分布関数の時間変化の一例.初期過飽和度 50 での質量分布 Nn<sub>N</sub>(t)の変化 [4].

クラスターの分布関数とオストヴァルト熟成

クラスターの分布関数を調べると核生成の様子だけでなく,核生成が終わったずったあとの様子を調べることもできる.直接の数値計算を実行して,長時間たった後の 質量分布  $Nn_N(t)$  の時間変化の様子を見た例を示す(図 2.5).この例は,数値計算上 の都合で,初期の相対過飽和度が50 に近い現実にはありえないような高過飽和度での ものである.臨界核の大きさは1以下であり,核生成なしにクラスターは成長してい く.単分子が消費されると,過飽和度の急速な低下によって臨界核サイズ  $N_c(t)$ が大 きくなり,中程度の大きさのクラスターは $N_c(t)$ 以下になるので収縮に転じる.ゆっ くりと進行するこのような過程をオストヴァルト熟成 (Ostwald ripening)と呼ぶ.

オストヴァルト熟成のある時期以降は,分布関数が同じような形を保ったままクラ スターのサイズが大きくなっていく.式で書くと

$$n_N(t) = \frac{N_c(0)}{N_c^2(t)} \nu(N/N_c(t)), \qquad (2.11)$$

という形で,分布は臨界サイズを尺度にして同じ関数形 $\nu(x)$ になる(具体的な形も分かっている).このような関係をスケーリング則といい,この理論はリフシッツ-スリョーゾフ-ヴァグナーの理論と呼ばれる.質量が保存されるのでクラスターの数は少なくなっていく.臨界核の半径は(2.3)式で与えられる.また2次元島形成のときは(1.29)式

$$R_{2c} = \frac{\Omega_2 \beta}{\Delta \mu} \tag{2.12}$$

で、いずれも駆動力 (過飽和度)  $\Delta \mu$  に反比例している.臨界核半径は過飽和度の低下 とともにゆっくりと増大する.環境相が一様とみなせるときには臨界核半径の時間変 化は  $R_{\rm c} \sim t^{-1/2}$  だが、拡散が遅いときには  $R_{\rm c} \sim t^{-1/3}$  というべき乗則に従う.

## 2.3 高過飽和度での2次元核生成の時間発展

通常の核生成は,クラスターの成長と収縮の微妙なバランスの結果として起きるが, MBE 成長のような高過飽和度では特徴的な2次元核成長の様子が見られる.

## MBE 成長の特徴

分子線エピタキシ (molecular beam epitaxy: MBE) などの成長条件では,結晶表面に入射した原子 (あるいは分子,以下同様) は,結晶表面を拡散によって動き回るが,2度と蒸発することなく結晶化する.その過程で起きる2次元核生成は,過飽和度が非常に高いため,平衡状態から大きく外れている.前節の議論のように平衡状態に近ければ,クラスターへの原子の入射と蒸発の収支の差によって成長が起きるのだが,MBE のように非平衡度が高いときには,これとは対照的に次のような特徴をもつ.まず,臨界核の大きさが非常に小さく,場合によっては臨界核サイズが $N_c = 1$ かそれに近い.クラスターはせいぜい数回の衝突で核生成を起こすので,臨界核より小さいクラスターの分布関数は,すぐにその条件での定常分布になってしまい,いったん $N_c$ を越えたクラスターはほとんど原子を失うことなく成長する.さらに,結晶表面では単原子(あるいは2,3個の原子からなるクラスター)以外はほとんど動かないとみなせる.そのため衝突合体にあたる過程は,表面を拡散している原子同士の衝突や,単原子が点在する不動のクラスターまで動いていく過程である.

以上のことを考慮し,単原子密度  $n_1(t)$ と臨界核  $N_c$ より大きな安定になった 2 次元 島クラスター (stable island)の密度

$$n_{\rm si}(t) = \sum_{N=N_{\rm c}+1}^{\infty} n_N(t)$$
 (2.13)

を変数として使うことにする.簡単のため  $N_c = 1$  で  $N \ge 2$  はすべて安定核であるとして, (2.6) 式と (2.9) 式を簡単化した次の方程式系を考える.

$$\frac{\partial n_1(t)}{\partial t} = f - 2D_{\rm s}\sigma_1 n_1^2(t) - D_{\rm s}\overline{\sigma}(t)n_1(t)n_{\rm si}(t), \qquad (2.14)$$

$$\frac{\partial n_{\rm si}(t)}{\partial t} = D_{\rm s}\sigma_1 n_1^2(t), \qquad (2.15)$$

第1項は表面への単原子の入射,第2項はN = 2の安定クラスターの生成,第3項 はそれより大きなクラスターへの取り込みである.上の式では原子がクラスターと出 会う速さが吸着分子の表面拡散係数 $D_s$ に比例することが見やすいよう, $\sigma_N$ 中のこの 因子をあらわに書いた.その結果,ここでの $\sigma_N$ は無次元量であり,捕獲数 (capture number)とよばれる.また $\overline{\sigma}(t)$ は平均捕獲数で

$$\overline{\sigma}(t) = \frac{1}{n_{\rm si}(t)} \sum_{N=N_{\rm c}+1}^{\infty} \sigma_N n_N(t)$$
(2.16)

と定義されている.(2.14)式,(2.15)式では見かけ上, $n_1(t) \ge n_{si}(t)$ についての二つの連立微分方程式で書けてしまっているが,面倒なところを(2.16)式に押し込んでいるだけのことである.実際の計算を行うときには,捕獲数の評価が重要であり,すでに形成された安定核の分布,周囲の拡散場の様子などを考慮しなければならないので難しい(詳しくは例えば[5]).

2次元島数の時間変化

完全に平らで吸着原子のない表面から出発して蒸着をはじめたとして安定核の数を 見積もろう.最初,単原子密度は $n_1(t) \approx ft \ge , \Omega_2$ を原子1個の面積として,表面 の被覆率

$$\Theta(t) = \Omega_2 \sum_{N=1}^{\infty} N n_N(t) = \Omega_2 f t \qquad (2.17)$$

と同じく蒸着時間に比例して増える.吸着原子密度が上がってくると,表面をランダムに動き回っている吸着原子は他の吸着原子に衝突する.二つは合体し2原子クラスターとなって,ほとんど動かなくなる.はじめは(2.14)式の第2項,第3項は無視できるから,(2.15)式より

$$n_{\rm si}(t) \approx \frac{1}{3} D_{\rm s} \sigma_1 f^2 t^3 \sim \frac{D_{\rm s}}{\Omega_2^3 f} \sigma_1 \Theta^3 \tag{2.18}$$

となり,経過時間の3乗に比例して安定核の数が増える.そのうちに (2.14)式の第2項,第3項が効きだして,表面で拡散している単原子数の増加が止まり  $\partial n_1(t)/\partial t \approx 0$ となる.このとき  $n_{\rm si}(t)$ が十分多くて第2項が無視できるとすると

$$n_1(t) \approx \frac{f}{D_{\rm s}\overline{\sigma}(t)n_{\rm si}(t)} \tag{2.19}$$

と書ける . (2.15) 式に代入して,  $\overline{\sigma}(t)$ の時間変化に目をつぶれば

$$n_{\rm si}(t) \approx \left(\frac{f}{D_{\rm s}\overline{\sigma}}\right)^{2/3} (3D_{\rm s}\sigma_1 t)^{1/3}$$
$$\sim \frac{1}{\Omega_2} \frac{\sigma_1^{1/3}}{\overline{\sigma}^{2/3}} \left(\frac{\Omega_2^2 f}{D_{\rm s}}\right)^{1/3} \Theta^{1/3}.$$
(2.20)

が得られる.この式から分かるように,安定な島の数は被覆率の1/3乗に比例して増加する.被覆率が一定の条件で比べると,成長する安定核の数が $(f/D_{\rm s})^{1/3}$ に比例することがわかる.入射強度が弱く,拡散係数が大きければ島の数が少ないのは当然だが,この関係式を使えば,島の数から表面拡散係数をある程度定量的に評価することができるだろう.



図 2.6: 界面自由エネルギーの変化による下地上の液滴の形状変化.

2.4 不均一核生成の熱力学

現実の核生成は,純粋一様な系内からではなく容器の壁や不純物粒子などの上で起こることが多い.前者を均一核生成(homogeneous necleation),後者を不均一核生成(heterogeneous necleation)と呼ぶ.不均一核生成の方が起きやすい理由は,不純物や容器の壁が結晶を構成する物質を強く引寄せるからである.このことを利用して,結晶が成長しやすい基板を用意して,そこに結晶薄膜を成長させるのがエピタキシャル成長(epitaxial growth)である.下地結晶と上に載った結晶格子の整合性や歪みの問題が重要になるが,これは次回に回しにして,ここでは気相中の液滴の様子から始めて,不均一核生成の熱力学的な面を見ておこう.

下地上の液滴のぬれ

図 2.6 は,下地の上に液滴が載ったときの形状を表す.このときの接触角 θ は壁と 液面の接触点での界面張力の釣合いで決まる.平衡ならば接触点は動かないから,水 平方向の釣合いの式として

$$\alpha_{\rm gw} = \alpha_{\rm lw} + \alpha_{\rm lg} \cos\theta \tag{2.21}$$

が得られる (添字は gass, wall, liquid を表す). これから接触角  $\theta$  は, 壁の表面自由エネルギー密度  $\alpha_{gw}$ ,液体と壁の界面自由エネルギー  $\alpha_{lw}$ ,液体の表面自由エネルギー  $\alpha_{lg}$ によって

$$\cos\theta = \frac{\alpha_{\rm gw} - \alpha_{\rm lw}}{\alpha_{\rm lg}} \equiv s \tag{2.22}$$

と表される.表面自由エネルギーの相対的な大きさによってぬれ (wetting)の様子は 三つの場合に分かれる.

- 1.  $\alpha_{lw} > \alpha_{gw} + \alpha_{lg}$ :液滴は壁をぬらさない.液滴を液体の臨界核だとすると,壁が 核生成を助けないので核生成は気体中で起こる(図 2.6(a)).
- 2.  $-\alpha_{lg} < \alpha_{gw} \alpha_{lw} < \alpha_{lg}$ :液滴は壁を部分的にぬらす.液滴臨界核を考えると、 その半径は気相の過飽和度によって (2.3) 式で  $n_{S} \rightarrow n_{L}$  としたもので決まってい



図 2.7: 下地の上の結晶臨界核 [2].(a)から (d) へ,結晶と下地との引力が弱くなる.

る.この半径の球の一部となる液滴が作れれば,半径が増大し,大きな液滴に成長していく.もし $\alpha_{lw}$ が小さくなれば,接触角 $\theta$ は小さくなり,体積が小さく自由エネルギーの小さな液滴臨界核となるので,核生成が壁によって助けられる(図 2.6(b)).

3.  $\alpha_{gw} > \alpha_{lw} + \alpha_{lg}$ :  $\theta = 0$  で液滴は壁を完全にぬらす. この場合には  $\delta G_c = 0$  となり液相は壁から自由エネルギーの障壁なしで成長していく (図 2.6(c)).

界面自由エネルギー  $\alpha_{lw}$ ,  $\alpha_{gw}$  の大きさは,原子レベルでは注目する物質原子と下地の相互作用で決まる.気体より液体のほうが密度が大きいから,相互作用が引力的ならば壁の近くにたくさんの原子がある方が有利で  $\alpha_{lw} < \alpha_{gw}$ , 斥力的ならば壁の近くに原子が少ないほうが有利で  $\alpha_{gw} < \alpha_{lw}$  である.つまり,斥力が強ければまったく濡れないことが可能で,引力が強いときには完全な濡れがありうる.

下地上の結晶核生成

結晶の場合も,平衡形が球から多面体に変わるだけで,液滴の濡れと全く同じこと が起こる.ある過飽和状態で平らな下地の上に結晶の臨界核が載った状態を考えよう (図 2.7).過飽和度が決まっていれば,気相(あるいは液相,または溶液)と平衡にあ る結晶はみな同じ大きさで,自由空間での臨界結晶核を埋め込んだ形になっている. (a)は壁との引力が非常に強い場合で,結晶が壁の表面を完全にぬらし,微視的には 原子1層に広がった2次元的な島ができる(図 2.6 の(c)に対応).(d)では壁との引力 が弱く均一核生成が起きる(図 2.6 の(a)に対応).途中の(b),(c)は部分的に結晶が 壁をぬらした状態で(図 2.6 の(b)に対応),臨界核結晶がどれだけ下地にもぐりこむ かは壁と結晶の相互作用の強さによって決定される.ただしこの場合は液滴とは違っ て接触角はどちらも同じだから接触点の力の釣り合いでは決まらない.どれだけ結晶 がもぐりこむかを決めるのは,結晶の平衡形を決めるのと同じ原理である.壁(W)と結晶(S)の界面自由エネルギーを $\alpha_{SW}$ とすれば,壁で切断された結晶は両者の自由エネルギーの差 $\alpha_{SW} - \alpha_W$ の自由エネルギーを界面の方位に持っているのと同じことになる.つまり下地に埋もれた臨界核の形は $\alpha_{SW} - \alpha_W$ をこの方位に割り当てたウルフの作図法で決定される. $\alpha(001) < \alpha_{SW} - \alpha_W$ であれば結晶は下地から離れ, $-\alpha(001) > \alpha_{SW} - \alpha_W$ であれば完全に埋もれることになる.もし結晶に異方性がなく $\alpha(\hat{n})$ が一定値 $\alpha_S$ であれば,球形の結晶ができ,結晶と壁の接触角は,液滴の表面張力の釣り合いから決まる接触角と同じである.

臨界核形成自由エネルギーは

$$\delta G_{\rm c} = \frac{1}{2} \Delta \mu N_{\rm c}. \tag{2.23}$$

と,臨界核に含まれる粒子数で表せる.このことは球の場合には直接計算して確かめられるし,一般論も難しくはない[2].したがって下地に埋もれていて体積が小さくなったものほど $\delta G_c$ が小さい.つまり結晶のぬれがよい壁ほど $\delta G_c$ を小さくする.結晶が壁を完全にぬらす場合には核生成のエネルギー障壁がなくなって,過飽和になれば壁のところからすぐに結晶の成長が始まる.

図 2.7 のそれぞれは薄膜成長の成長様式に対応している.下地との相互作用が強い (a) は下地全面に結晶膜が広がった層成長,(b) と(c) は島成長,(d) はエピタキシャル 成長が不可能な場合である.次回は,薄膜成長の成長様式と結晶の歪みの問題につい て解説する.

#### 参考文献

- [1] 上羽牧夫, シリーズ「結晶成長のダイナミクス」第2巻「結晶成長のしくみを探る―その 物理的基礎」(共立出版,東京,2002).
- [2] 上羽牧夫, 非線形科学シリーズ2「結晶成長のダイナミクスとパターン形成」(培風館, 東京, 2008).
- [3] 結晶成長の入門書をあげておく:
  - (a) 黒田登志雄、「結晶は生きている」(丸善, 東京, 1984)
  - (b) 齋藤幸夫,「結晶成長」(裳華房,東京,2002)
  - (c) 後藤芳彦,「結晶成長」(内田老鶴圃,東京,2003)
  - (d) 西永 頌, 宮澤信太郎, 佐藤清隆 編, シリーズ「結晶成長のダイナミクス」全7巻(共 立出版, 東京, 2002)
  - (e) 西永 頌 編,「結晶成長の基礎」(培風館,東京,1997).
- [4] 小山克信,名古屋大学修士論文(2007年1月)および未発表.
- [5] T. Michely and J. Krug, Islands, Mounds, and Atoms: Patterns and Processes in Crystal Growth Far from Equilibrium, (Springer, Berlin, 2004).