



SYMPOSIUM

結晶成長 / 3

ステップの運動による結晶成長

上 羽 牧 夫

うわは まきお
東北大学金属材料研究所 助手

結晶のファセットは、らせん転位にともなうステップの助けを借りて成長する。この渦巻成長の起こる閾値の問題を中心に、ステップの組換えによる多体効果やステップ間相互作用を検討する。

1. ファセットの成長機構——BCFの理論

結晶の表面は、原子的尺度で見ても、荒れた面と滑らかな面とに分けられる。荒れた面は巨視的には丸みをおびた表面として現れ、滑らかな面は平坦なファセット (facet) として現れる。物質の種類と温度によっては、前者のみ、あるいは後者のみからなる結晶もあるが、一般には両者が共存する。温度を下げた時に1つの結晶面が荒れた面から滑らかな面に変わってファセットが出現することがあり、これをファセット形成転移 (faceting transition)、あるいは逆から見てラフニング転移 (roughening transition) と言う^[1-3]。この転移の上と下とで結晶成長の機構は本質的に異なっている。

平坦なファセットが成長するには新しい原子面の核 (2次元核) ができて広がってゆくことが必要である。結晶成長の駆動力は液体 (あるいは気体) と固体との化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ ($=\mu_l-\mu_s$) で、圧力のバルクの平衡圧 P_m からのはずれを δP と書けば

$$\Delta\mu = \left(\frac{1}{n_l} - \frac{1}{n_s} \right) \delta P = \frac{n_s - n_l}{n_s n_l} \delta P, \quad (1)$$

あるいは温度のバルクの平衡温度 T_m からのはずれを δT として

$$\Delta\mu = (s_s - s_l) \delta T \quad (2)$$

である。2次元核を取り巻くステップの単位長さあたりのエネルギー (正確には自由エネルギー) を β とすると、2次元核のエネルギー (正確には核生成に要する最小仕事) E は

$$E = -\pi R^2 a n_s \Delta\mu + 2\pi R \beta \quad (3)$$

と書ける^[4]。 a はステップの高さで、2次元核の形はエネルギー的に最も優利な半径 R の円とした。この式

原稿受理: 1987年3月4日 (編集部)

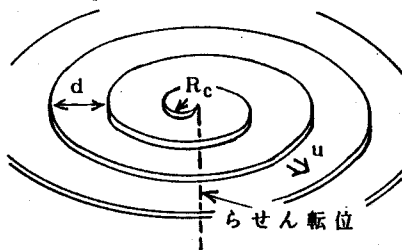


図1 ファセットに露出したらせん転位にともなう渦巻ステップ。

からわかるように、 R の小さなものはエネルギー的に不利で収縮してなくなってしまい、臨界核半径

$$R_c = \frac{\beta}{an_s \Delta \mu} \quad (4)$$

より大きいものがどんどん成長してゆく。この臨界核のエネルギーは

$$E_c = \frac{\pi \beta^2}{an_s \Delta \mu} \quad (5)$$

である。ラフニング転移温度 T_R に十分に近いか（この時には β が小さい） $\Delta \mu$ が相当地に大きい場合を除いては $E_c \gg k_B T$ なので、熱的ゆらぎによる臨界核生成率は $\exp(-E_c/k_B T)$ に比例するから、2次元核生成による成長はまず起こらない。したがって完全結晶のファセットは低過飽和では成長しないことになる。ところが実際には1%くらいの低過飽和度（過飽和度 $= \delta P/P_m$ または $\delta T/T_m$ ）でも結晶は十分に成長し、その速度は2次元核生成から期待されるものよりも桁違いに大きい。

この困難を解決したのが渦巻成長 (spiral growth) の理論で、ラフニング転移の存在の予想とともに、有名な Burton, Cabrera, Frank の論文として1951年に発表された^[5, 6]。結晶の表面にはたいいてらせん転位が顔を出していて、それにはステップがつながっている。このステップの前進運動でファセットが成長できると言うのである（図1）。このトポロジカルな欠陥は結晶の成長によって消えることはないから、転位が動きさえしなければ渦巻状のステップのパターンが回転して定常的な成長が維持できる。ステップは単位長さあたり $F = an_s \Delta \mu$ の力（これはステップ前進に伴

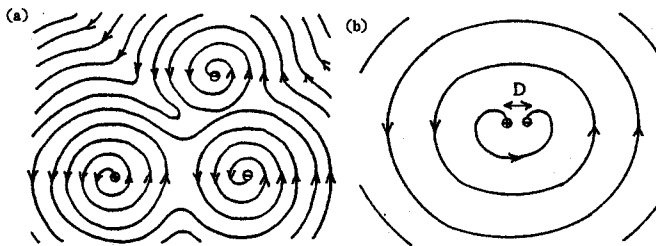


図2 複数のらせん転位とステップ。(矢印の左側が1段高い) a) $D \gg R_c$, b) $D \leq R_c$.

うエネルギー変化 $\delta E = -an_s \Delta \mu \delta x$ から求まる) で“押されて”いるが、曲率半径 R の弧ではさらに線張力 β/R で引き戻す力が働くから、湾曲したステップは

$$u = \eta (an_s \Delta \mu - \beta/R) \quad (6)$$

の速さで進む。ここで η はステップの易動度である。渦巻ステップの中心付近ではステップの速さはほとんど零なので曲率半径は臨界半径(4)に等しい。逆に十分遠方では $R \rightarrow \infty$ だから

$$u_\infty = \eta an_s \Delta \mu \quad (7)$$

の速さで進む。ステップ間隔 d は中心での曲率半径 R_c に比例するので（数値計算によると $d \approx 19R_c$ ）、ファセットの成長速度 V は

$$V = u_\infty \frac{a}{d} \sim \eta (an_s \Delta \mu)^2 \frac{a}{\beta} \quad (8)$$

となる。成長速度が $\Delta \mu$ の2乗に比例するのが渦巻成長の特徴である。

2つ以上のらせん転位がある場合にも、転位間隔が R_c よりずっと大きければ各々の転位は自分の縄張りの中で同じ作用をするので、面の成長速度は転位の数によらない（図2）。 R_c より近くに互いに Burgers ヴェクトルが逆符号の転位の対がある時は、ここからステップの輪が次々と生まれ、あたかもここで2次元核生成が起こっているかのように見える。転位増殖機構

としてよく知られている Frank-Read 源は、これからの類推で考えられたものである。

以下の2節では、過飽和度が非常に小さい場合のステップの振舞いを少し詳しく説明する。BCF 理論の立場からは当然の帰結とも言える事柄だが一般にはあまり意識されていない点である。

2. 1本のステップの性質

前節ではステップを細い線と考えたが、これには但し書きが必要である。ステップは微視的に見ればたくさんのキンクを含んでいてステップの方向 φ によってその構造は異なる。この結果ステップ・エネルギー β は φ の関数となり低温になるほどその異方性は大きくなる (η も同様)。 $T=0$ では β は φ の特異な関数だが有限温度では熱的ゆらぎによってこの特異性は消えてしまう。絶対零度近くでも結晶成長の観察ができるヘリウムの場合では^[7, 8]、量子的ゆらぎによってキンクが生じてステップは“荒れた”状態になり β の特異性は $T=0$ ですらなくなっていると思われる。熱的ゆらぎによるステップの荒れは $\beta \propto k_B T$ で決まる ξ 程度のステップの幅をもたすが^{*)}、これよりも大きな尺度ではステップは弾性的な紐のように振舞う。これから問題にするのは ξ よりもはるかに大きな尺度の現象であり、 $\beta \rightarrow 0$ (つまり $\xi \rightarrow \infty$) となるラフニング転移近くではあまり意味をなさない。また簡単のため β や η の異方性は無視して議論することにしよう。

完全結晶のファセット上にあるステップの輪は平衡状態では(6)式で $u=0$ として得られる半径 $R_c = \beta/F$ (以下では過飽和度は $F = a n_s \Delta \mu$ を使って書く) の円である。これは2次元臨界核にはかならず、不安定な平衡である。この時ファセットもやはり円形で (φ 異方性がないとしたから) 半径は R_c よりも大きくなってはならない。さもないとファセットを囲むステップの輪が収縮して結晶は融け始める。低過飽和では2次元核生成が起きないのでファセットは横に広がることはあっても面に垂直な方向へは成長できない。したがって F を大きくするとファセットの大きさが増大して準安定状態が実現する。もし仮想的に2次元核生成

が起こってファセットが成長しようとする、平衡でのファセットの大きさ R_c は R_c の2倍でなければならない。これは(3)の E が零になる大きさで、この時ファセットを囲むステップの輪のエネルギーがちょうど零になっているわけである。(3)式を見るとステップの輪はどんどん広がりそうに思えるが、ファセットの外側の丸みを帯びた部分にはステップがたくさんあり、それからの斥力で $R_c = 2R_c$ に落ちつく。(ここではファセットが周辺の丸い部分と滑らかにつながる場合を考えている。もし角張る場合には $R_c < 2R_c$ である。) ファセットの大きさや形は (したがって完全な平衡が実現されるための F も) 結晶を入れた容器と結晶が接触する条件によっている^[8, 9]。

ファセット上のステップは、らせん転位かファセットの端かで終わる。ステップの線張力はファセットの周でもファセット上と同じ β だからステップはファセット周に接するように融合する (ファセットと周囲との接続が滑らかでない場合はステップとファセット周のなす角度は零でない一定値をとる)。このことから渦巻成長が起こるためにも F がある閾値を越えねばならないことが結論される。らせん転位がファセットのちょうど中央にあれば平衡の過飽和度 F_{eq} ($= \beta/R_c = 2\beta/R_c$, 有限の大きさの結晶では平衡では $F=0$ でないことに注意!) では図3のような半円形でつり合っている。 F がわずかでも F_{eq} を越えれば $u > 0$ でステップは巻き込み始め、 F がわずかでも F_{eq} より小さくなれば $u < 0$ で巻き戻し始める。ところがらせん転位が中心から r_d だけずれた位置にあると (図3) ステップがどんどん巻き込むには A の配置を通らねばならず $F > 2\beta/(R_c - r_d)$ にならないとこれを越えて成長できない。逆に巻き戻すには B の配置を通るから $F < 2\beta/(R_c + r_d)$ でなければならない。こうして、らせん転位があっても

$$\frac{2\beta}{R_c + r_d} < F < \frac{2\beta}{R_c - r_d} \quad (9)$$

の範囲ではファセットは成長も融解もできずに準安定な状態にあることがわかる。正負のらせん転位の対がステップ源となって成長する時 (図2) にも同様な閾値があり、転位間隔を D とするとこれを結ぶ半円が

*) ξ は面内の相関距離。 ξ くらいの大きさの2次元核が頻出しステップは蛇行する。

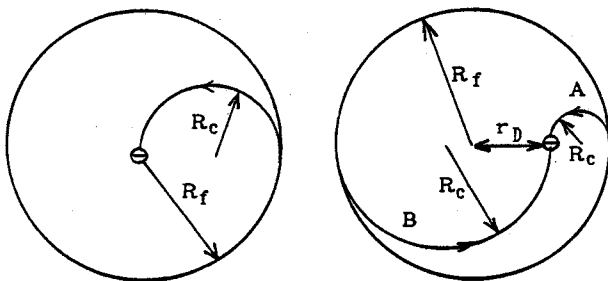


図3 1つのらせん転位が露出したファセット。A:巻き込みの“しきい”。
B:巻き戻しの“しきい”。

“しきい(閾)”の配置で、 $F > 2\beta/D$ でないと成長できない。

成長するための閾値 F_m があるということは成長則が(8)式の $V \sim a\eta F^2/\beta$ からはずれていることになるが、その様子はだいたい図4のようにになっている。閾値のごく近くでは $V \sim a\eta \sqrt{F_m(F-F_m)}/D$ となる。融け出す方は転位が働かずにファセット周が R_c より小さくなって収縮する場合を想定したが、この閾値 β/R_c の近傍の様子はステップ間相互作用に依存し $V \propto F_m - F$ または $V \propto (F_m - F)^{3/2}$ となる^[8] (ステップ相互作用については4節を参照)。

3. ステップの多体効果^[10]

ファセットの上にたくさんのらせん転位が乱雑に分布しているとしよう。平衡状態では、ステップは交差することなく正負の対を曲率半径 $R_c (= \beta/F)$ の弧でつないでいる。平均の転位間隔を D とすると、正負の転位の数はいずれも $(R_c/D)^2$ くらいだが統計的にはこの平方根をとった R_c/D 程度の一方の転位の余剰が期待される。これらの不對転位はファセットの周とステップでつながっている。さて、このファセットが成長するための過飽和度の閾値 F_m はどのくらいだろうか？

転位対が Frank-Read 源として作用する閾値は $F_m = 2\beta/D$ だから、これは相当地に大きい ($F_m \gg \beta/R_c$)。低過飽和度では転位対は働かなくとも、不對転位の中にはファセットの中央にあるものもあるだろうから(9)式からこの不對転位による渦巻成長が小さな閾値で始まるように思える。だがこれは正しくない。いったんステップの回転が始まるとステップの交差によ

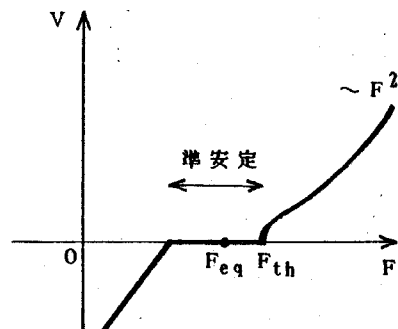


図4 過飽和力 F とファセットの成長速度 V の関係。

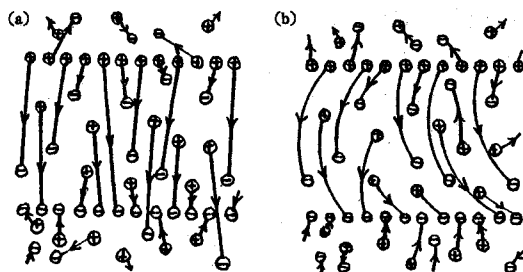


図5 小角度粒界による長いステップのある領域。a) $F=0$ 。b) $F \leq \beta/h$ 。

て組換えが起こる。中心近くの不對転位は近くの逆符号の転位と対を組んでしまい、だんだんと周辺部の転位のみが対をなせずに残ることになる。余剰不對転位の数は R_c/D くらいで平均の転位密度が D^{-2} くらいだから、これらはファセット周から D の程度の距離の領域に収まってしまう(数係数は全部無視した議論をしている)。つまり $F_m \sim \beta/D$ となって転位密度が高い時はらせん転位による渦巻成長もなかなか起こらないということになる。

この閾値を下げるための手段は長いステップを作ることである。これは同じ向きのステップがほぼ平行にならんでいる時に可能である。小角度粒界があって h だけ離れた2列の正負のらせん転位が見られる場合を図5に示す。ここに小さな過飽和力 F がかかるとステップは脹れて $R_c = \beta/F$ の曲率半径を持つが、この際に l をステップの長さとして l^3/R_c くらいの面積を掃く。もしこの面積内に他のらせん転位があればステップの組換えが起こる。その結果、個々のステップは転位に束縛されているにもかかわらず、組換えに

よって全体としては自由なステップがあるかのように振舞う。転位密度が D^{-2} くらいだからこの条件は $l^3/(r \cdot D^2) \geq 1$, つまり

$$F \geq F_c = \beta D^2 / l^3 \quad (10)$$

ならば連続的に組換えが進行する。この組換えは、すべてのステップが曲率半径 R_c の並行する弧の配置となった時に完了する。このような配置は、全体のステップのパターンは半円をこえてはならないから、 $h > 2R_c$ の場合のみ可能である（この時 $F \leq \beta/h$ ）。もしこの条件が破れれば、ステップは曲率半径が R_c だから必ず交わって、組換えを将棋倒し的にくり返しファセットの成長が起こる。ここで重要な点は、個々のステップは半円からはほど遠いのにステップが交差せざるを得なくなって、全体として半円を越えて β/D よりもずっと小さな閾値で連続的なステップ供給源として働く点である。小角度粒界だけでなく巨大転位も長いステップを作り Burgers ベクトルを $N_0 a$ とすると成長の閾値を β/DN_0^2 に下げる。

以上のことをまとめると：i) ファセット上にらせん転位が一樣に分布していると、成長が起こる閾値は $F_m \sim \beta/D$ の大きな値になってしまう。ii) その場合でも小角度粒界や巨大転位の働きで長いステップが生じ連続的に組換えが起こって閾値を著しく下げることがありうる。こうして交差→組換えという形での多体効果の重要性がわかる。

4. ステップの相互作用

ファセットの上のステップの様子を調べる時は、交差による組換えの問題を除けば、ステップは線張力 β の紐で直接の相互作用はないと考えてよかった。ステップ密度が大きくなるとステップ間の相互作用が無視できなくなり、ファセット周辺の丸みを帯びた面では相互作用の効果が重要になる。ステップ間相互作用としては

- 1) 剛体格子と考えた時の分子間相互作用に起因するもの
- 2) 格子の歪みによる弾性的相互作用
- 3) ステップのゆらぎに基づく統計的相互作用

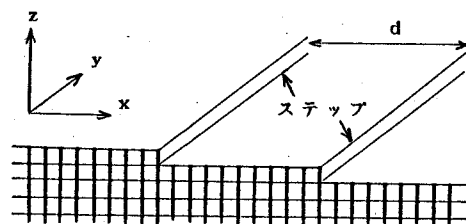


図6 平行な2本のステップ。

が考えられる。

剛体格子の上に分子が置かれていて、それが例えば Van der Waals 引力 ($\propto 1/r^6$) で相互作用しているとすると、図6からわかるように、 $d \rightarrow \infty$ の場合とくらべて左側の余分な1層の分子と右側の欠けた1層の分子の対の分だけ相互作用の対が減っている。ステップが平行に走っているとすると単位長さあたりの相互作用エネルギーは $U = A/d^3$ ($A > 0$) となることがわかる (x 方向の積分が右と左の2回、 y 方向の積分が相対座標について1回)。一般に相互作用が $\propto r^{-n}$ ならば $U \propto d^{3-n}$ である。ステップ間相互作用がこのように d の冪で変わる長距離力の場合には、温度を下げてゆくと (001) 面のステップが規則正しく等間隔に並び、(01n) 面にもファセットができる^[11]。絶対零度ではすべての有理指数面がファセットになり“悪魔の階段 (Devil's staircase)”的な構造が出現する^{[11], [12]}。相互作用が短距離力の場合には離れたステップ間には力が及ばないから $T = 0$ では高指数の面は現れない。たとえば最近接分子のみの相互作用ならば立方格子では {001} 面だけが見られる。

ステップの存在はその近くに格子の歪みを作り出して弾性的相互作用を生む。この相互作用ポテンシャルは $1/d^2$ に比例し、同じ線状欠陥の転位間相互作用のよく知られた $\ln d$ 依存性とは全く異なっている。転位の場合はトポロジ的な理由でいくら遠方でも歪みが残るのに対し、ステップによる変位は隣接した転位対に似て局在しているのがこの違いをもたらす。同符号ステップ間では斥力で異符号の場合は斥力、引力両方の場合がありうる^[13]。

ステップのゆらぎに基づく相互作用とは次のようなものである。 y 軸に沿ってステップが1本だけ走って

いる時に熱的ゆらぎによって直線から外れて x 方向に変位するが、ステップを弾性的な紐だと思えば $\delta x^2 \sim k_B T L / \beta$, ここで L は y 方向の長さである^[4]. L とともにこれはどんどん大きくなるが、隣にステップが並行していれば $\delta x^2 \sim d^2$ くらいに押さえられる. 見方を変えれば $k_B T / \beta d^2$ より長波長のゆらぎが押さえられていると言える. 長波長のモードがなくなる分, 各モードあたり $\sim k_B T$ だけ自由エネルギーは増大するから (対数依存性は無視) 自由エネルギーの変化は

$$\Delta F \sim k_B T \times k_B \frac{(k_B T)^2}{\beta d^2}$$

となる. よってこの相互作用も $1/d^2$ に比例する斥力を与える.

検討した3つの相互作用のうち弾性的相互作用と統計的相互作用の冪は個々の物質によらない普遍的なものであり直接の分子間相互作用よりも一般に長距離的である. だから, 間隔 d で並行するステップの1本あたりのエネルギー ζ は

$$\zeta = \beta + A \frac{1}{d^2} + \dots \quad (11)$$

と書けるはずである. この展開は d^{-2} から始まり d^{-1} の項がない. この展開がどの冪から始まるかはファセット端付近の平衡形と関連しており^[1, 8] 実験的検証が試みられているが^[14, 15] まだ結論はでない. また(11)式は2節で述べたステップが収縮して融解する場合の成長則にも関係する^[9]. 冪が d^{-2} からなら $V \propto F_m - F$ で融解速度と閾値からのはずれは比例するが, d^{-1} からなら $V \propto (F_m - F)^{3/2}$ と非線形になってファセット面の高さ h の緩和に指数関数的でない異常な振舞い, $\delta h \propto (t + t_0)^{-2}$, が見られるはずである.

5. おわりに

過飽和度が小さい時にはらせん転位に伴うステップの渦巻成長がファセットの結晶成長を支配している. 2, 3節で見てきたような過飽和度が小さい時の渦巻成長の閾値の問題は今まで見過ごされてきた. しかし最近, 超流動相から固体ヘリウム⁴の結晶成長の実験などで界面の過飽和度の精密な制御が可能となって^[7],

アカデミックな問題から現実的な問題になってきている. 結晶成長の基礎を探るという立場から, 特殊な物質でありながらヘリウムでの実験は重要である.

ここではステップの基本的な物性定数 β や η を与えられた量として扱ったが, ステップの運動の微視的構造を理解して β や η を方位と温度の関数として決定することは結晶成長の物理と界面の物性研究にとって今後の大きな課題である.

参考文献

- [1] 太田隆夫, 物理学最前線 10 (共立, 1985).
- [2] 上羽牧夫, フジクス 7, 609 (65号, 1986).
- [3] 大鉢忠, この特集の解説.
- [4] ゆらぎと核生成の熱力学のきちんとした取扱い: ランダウ-リフシッツ, 統計物理学 第3版 (岩波, 1980).
- [5] W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A 243, 299 (1951)
- [6] 総合報告として: A. A. Chernov, Usp. Fiz. Nauk 73, 277 (1961) [Sov. Phys. -Usp. 4, 116 (1961)].
- [7] S. Balibar and B. Castaing, Surf. Sci. Rept. 103, 87 (1985)
- [8] 上羽牧夫, 固体物理 20, 431 (1985)
- [9] M. Uwaha and P. Nozieres, in Morphology and Growth Unit of Crystals ed. I. Sunagawa (Terra Scientific Publishing, to be published)
- [10] M. Uwaha and P. Nozieres, J. Physique 48, 407 (1987)
- [11] L. D. Landau, Collected Papers of L. D. Landau ed. D. Ter Haar (Pergamon Press, 1965) p.540.
- [12] H. J. Schulz, J. Physique 46, 257 (1985).
- [13] V. I. Marchenko and A. Ya. Parshin, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 79, 257 (1980) [Sov. Phys.-JETP 52, 120 (1980)].
- [14] C. Rottman, M. Wortis, J. C. Heyraud and J. J. Métois, Phys. Rev. Lett. 52, 1009 (1984).
- [15] A. V. Babkin, D. B. Kopeliovich and A. Ya. Parshin, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 89, 2288 (1985) [Sov. Phys.-JETP 62, 1322 (1985)].