

# 用語解説(26)

## 『基礎理論(9)』

### —結晶成長の理論—

西 永 頌

東京大学工学部 〒113 文京区本郷 7-3-1

#### 核形成理論 (Nucleation Theory)

結晶成長は固相を析出する相転移であり、これに際し、先ず気相、融液相又は溶液相に結晶核が形成される。例として気相から球状の等方的な結晶核が形成される場合を考える。気相と固相の化学ポテンシャルを考えると成長が起る場合、気相の化学ポテンシャル  $\mu_g$  は固相の化学ポテンシャル  $\mu_c$  にくらべ大きいはずである。今、半径  $r$  のクラスタが形成されたとすると、その形成のための自由エネルギー  $\Delta G$  は

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\Delta\mu}{v} + 4\pi r^2 \gamma \quad (1)$$

で与えられる。ここに  $v$  は原子 (又は分子、以下同じ) 容、 $\gamma$  は表面自由エネルギーである。 $\Delta\mu = \mu_g - \mu_c$  であり、

$$\Delta\mu = kT \ln(p/p_{eq}) \quad (2)$$

で与えられる。ここに  $k$ ,  $p$ ,  $p_{eq}$  は各々ボルツマン定数、気相の圧力および結晶が無限平面を持ったときの平衡圧である。(1)式の第1項は気相原子が固相原子になったときに低下する自由エネルギー分 (今の状態は固化した方がエネルギー的により有利になる場合をあつかっている)、第2項はクラスタ形成により新たな表面が出現するが、この表面を形成するのに要するエネルギー分、これは系の自由エネルギーを増加させるむきに働く。この両者の大小で核形成が起ったり起らなかったりする。(1)式を  $r$  で微分すると次式を得る。

$$d\Delta G/dr = -4\pi r^2 \Delta\mu/v + 8\pi r \gamma \quad (3)$$

(3)式が0となる  $r$  を  $r^*$  とおくと

$$r^* = 2\gamma v / \Delta\mu \quad (4)$$

を得る。 $r > r^*$  のクラスタは  $r$  が大きくなる程  $\Delta G$  が小さくなるので大きくなった方が有利である。すなわちこのようなクラスタは益々大きくなりついにバルク結晶にまで成長する。一方、 $r < r^*$  のクラスタは逆に小さくなった方が有利であるので最後に消滅してしまう。 $r > r^*$  のクラスタを核 (nuclei) と呼び、 $r = r^*$  のクラスタを臨界核 (critical nuclei) と呼ぶ。

次に、すでにバルク結晶が存在しており、そこに核形成が起り成長が継続される場合を考える。成長温度が比較的低温、らせん転位が全く存在しない場合、結晶は完全に平坦な結晶面 (特異面, singular surface) でかこ

まれる。この上に成長が行なわれる場合には2次元核 (2 dimensional nuclei)の形成が必要となる。上に述べた3次元の場合と同様に2次元核の臨界核半径は

$$r_{2D}^* = v\gamma' / \Delta\mu \quad (5)$$

で与えられる。ここに  $v'$  は2次元核側面単位面積あたりの自由エネルギーである。 $p/p_{eq} - 1$  を過飽和度と呼び  $\sigma$  であらわす。 $\sigma \ll 1$  のときは  $\Delta\mu = kT\sigma$  で近似できる。2次元核、3次元核が形成されるための過飽和度は一般に高く、数%ないし数10%が必要とされる。

#### 結晶面の荒れ (Roughening)

低温では結晶は表面自由エネルギーが極小を持つ面 (特異面, singular surface) でかこまれる。この面上で成長を行なう場合、もし成長ステップが残留しているとこれらのステップは移動し、結晶の周辺に達し消滅する。従って、もしらせん転位がなく、過飽和度も2次元核形成に充分なほど高くなければ結晶はステップのない完全な平面でおおわれ成長は静止することになる。しかしながらこのような原子的に平坦な面は絶対零度においてのみ安定であって有限温度では表面空格子や付着原子などが存在している。さらに温度が上昇すると表面空格子は益々増え同時に付着原子数も増加する。このように表面に多数の空格子や付着原子が形成される現象を“荒れ (ラフニング)”と言う。結晶表面がこのように“荒れ”てくると、らせん転位や2次元核が無くてもすでに多数のステップが形成されているので成長が起る。表面が荒れた場合、成長速度はほぼ過飽和度の1次に比例して増大し、らせん転位からの成長や2次元核成長のような非線形性は示さない。

表面の“荒れ”の現象は強磁性体が温度を上昇させると常磁性になる現象と類似している。低温ではスピン-スピン相互作用によりスピンは平行にならぶが、温度が上昇すると熱運動によってスピンの配列が乱され、ついに全く無秩序となる。この状態が“荒れ”の状態に対応している。Jacksonはこのスピンの取扱いを固-液界面第1層に適用し、“荒れ”の問題を考察した。同層における固体原子と液体原子のモル分率を各々  $x$  および  $(1-x)$  とするとこの層を形成する自由エネルギー  $F$  は

$$F = NkT[\alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (1)$$

で与えられる。ここに  $N$  は考えてる第1層内の格子点総数、 $\alpha$  は Jackson のパラメータと呼ばれ

$$\alpha = \xi L / kT \quad (2)$$

で定義される。ここに  $\xi$  は結晶を構成する原子が考えている平面に平行な面内に持つボンド数を結晶内における全ボンド数で割ったもの、 $L$  は潜熱である。図1に、 $\alpha$  をパラメータにとり(1)式を図示した。すなわち、 $\alpha_c = 2.0$  を境界とし、 $\alpha > \alpha_c$  の場合(1)式は  $x = 0.5$  で極大を、 $x \approx 0$  or  $1$  で極小を持つ。すなわち液相原子が殆んど無いか、固相原子が殆んど無いいずれかのとき安定となる。言い換えれば、このような場合は平坦な面があらわれる。一方、 $\alpha < \alpha_c$  の場合  $x = 0.5$  で(1)式は最小を持つ。すなわち  $x = 0.5$  近くが安定であり液相原子と結晶原子が混合している状態が出現することになる。す

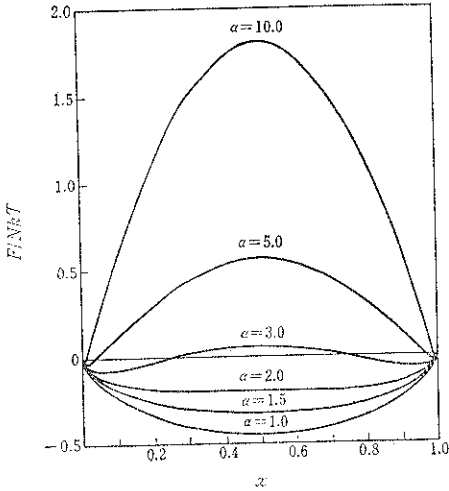


図1 固液界面第1層を形成する自由エネルギー。  
x: 固相原子のモル分率。

なわち表面は“荒れ”た状態になる。

BCF 理論 (Burton Cabrera, Frank の理論)

本理論では特異面 (singular surface) にらせん転位が存在し、そこから成長ステップが供給されるとし、成長は原子 (又は分子。以下同じ) の表面拡散によって律速されていると考える。らせん転位かららせん状のステップが供給され、本理論によればその間隔は

$$\lambda_0 = 19\nu\gamma'/s\Delta\mu \quad (1)$$

で与えられる。ここに  $s$  本のらせん転位が共存し、ステップを供給しているものとする。(その他の記号については核形成理論の項を参照)。

ステップにキックが無数にあり、ステップが成長原子に対し直線状の吸込口として振舞うとき、直線状ステップの速度は

$$v_{step} = 2 \frac{D_s n_{s0} a^2 \sigma \zeta}{\lambda_s} \tanh \frac{\lambda_0}{2\lambda_s} \quad (2)$$

で与えられる。ここに  $D_s$  は表面拡散係数、 $n_{s0}$  は成長原子の表面における平衡濃度、 $a^2$  は成長原子1個により占められる面積、 $\sigma$  は過飽和度で気相成長の場合  $p/p_{eq} - 1$ 、 $\lambda_s$  は表面拡散距離 ( $\sqrt{D_s \tau_s}$ 、 $\tau_s$  は平均表面滞在時間) であり  $\zeta$  は次式で与えられる。

$$\zeta = [1 + (D_s \tau_k / a \lambda_s) \tanh (\lambda_0 / 2\lambda_s)]^{-1} \quad (3)$$

ここに  $\tau_k$  は原子がキックへ入るときの緩和時間である。本理論による垂直方向の成長速度  $V$  は

$$V = (\zeta D_s n_{s0} \nu \sigma^2 / \lambda_s^2 \sigma_1) \tanh (\sigma_1 / \sigma) \quad (4)$$

で与えられる。ここに  $\sigma_1 = 9.5\nu\gamma'/skT\lambda_s$  である。もし過飽和度  $\sigma$  が小さく  $\sigma \ll \sigma_1$  の関係にあるときは  $V \propto \sigma^2$  の関係を満たし、 $\sigma$  が大きくなり  $\sigma \gg \sigma_1$  の関係になると  $V \propto \sigma$  となる。 $\sigma$  が小さいときは(1)式からわかるように  $\lambda_0$  は大きくなる。するとステップの周囲

に形成される表面拡散場はお互い重ならず独立となる。ステップ速度は  $\sigma$  に比例し、 $V$  はステップ速度とステップ密度の積に比例するのでこの場合  $V$  は  $\sigma$  の2乗に比例することになる。一方、 $\sigma$  が大きいと  $\lambda_0$  は小さくなり表面拡散場が重なるのでステップ速度は  $\sigma$  に比例せず一定となる。一方、ステップ密度は  $\sigma$  に比例して大きくなるので  $V$  は  $\sigma$  に比例することになる。

形態安定理論 (Morphological Stability 理論)

成長時の形態変化につき Mullins と Sekerka が定式化した理論<sup>1)</sup>で、古典的には組成的過冷却 (constitutional supercooling) という概念であつかわれて来た理論を含む。この理論では、成長界面は“荒れ”ており (結晶面の荒れの項参照) 成長原子 (又は分子。以下同じ) は表面に達した位置で結晶にとり込まれると考える。又、成長原子は、成長表面まで (体積) 拡散により運ばれると考える。この2つがMS理論の基本的仮定である。

定期的に成長している成長界面を考える。ここに形態上の擾動を加えたとき、この擾動が時間とともに増大するとき系は不安定と考え、擾動が時間とともに消滅し、最初の界面に戻るならば系は安定であるという。今、簡単のために平面の成長界面を考え、添加することにより融点がかかるような不純物を加えた融液からの一方固相化を考える。例えば Ge に Ga を加えた場合はこの例である。成長方向を  $z$  方向に、成長界面を  $x, y$  面にとる。今、平均速度  $V$  で成長している成長界面に  $z = \delta \sin \omega x$  の擾動が加わったとする。ここに  $\omega$  は擾動の波長を  $\lambda$  としたとき  $2\pi/\lambda$  である。すると界面の成長速度  $v$  は  $v = V + \delta \sin \omega x$  で与えられる。ここで  $f(\omega) = \delta/\delta$  を定義すると

$$\delta = \delta_0 \exp (f(\omega)t) \quad (1)$$

で擾動の振幅の時間変化が与えられる。もし  $f(\omega) > 0$  ならば振巾は時間とともに増大するので系は不安定となり、表面はある種非線型効果がきめる形状になるまで変化を続ける。一方、 $f(\omega) < 0$  ならば、振巾  $\delta$  は時間とともに小さくなるので系は安定となりもとの平面状の界面が得られる。この例では  $f(\omega)$  は  $\omega$  の大きい範囲で必ず負になる。

擾動が正弦波的でない場合には、その擾動の形状をフーリエ級数に展開し、各々の成分に対し  $f(\omega)$  を求め、展開係数の重みをかけて加えてあわせることにより擾動の時間変化を求めることができる。

界面が平面ではなく球状の場合には、擾動をともなった界面位置は球面調和関数を用いて

$$r = R + \delta_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2)$$

で与えられる。又、界面が円柱状の場合には擾動をともなった界面は

$$r = R + \delta_\rho \cos k\rho + \delta_z \cos k\rho \cos \omega z \quad (3)$$

とあわせる。これ等を熱および不純物濃度に関する拡散方程式に代入し、境界条件を用いて  $f(\omega) = \delta/\delta$  を擾動の1次の範囲で計算することにより成長系の安定・不安定を知ることができる。

1) W. W. Mullins and R. F. Sekerka: J. Appl. Phys. 35, 444 (1964).