となり$\beta(\theta)$の異方性は無視される。しかしながら，Dの減少は拡散による結晶表面への分子の補給を困難にすることから，表面過飽和度σ_sを小さくする。σ_sが下がると$\beta(\theta)$が小さくなり，表面カイネティック過程の抵抗Ω_kが大きくなる。また，そのとき先に述べた事情から$\beta(\theta)$の異方性も増大している。従って成長速度の異方性は，Dに対して複雑に依存していることがわかる。

また結晶サイズ($\propto\delta$)が増加すると，拡散過程の抵抗Ω_dが大きくなる一方で，表面過飽和度σ_sが小さくなる。このことよりDの減少と全く同様に議論ができ，成長速度の異方性は，結晶サイズにも複雑に依存している。

参考文献

1) M. Komabayasi: J. de Recherches Atmosphériques **6** (1972) 307.
2) W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank: Phil. Trans. Roy. Soc. **A243** (1951) 299.
3) T. Kuroda, T. Irisawa and A. Ookawa: J. Crystal Growth **42** (1977) 41.
4) T. Kuroda: J. Meteoro. Soc. Japan **62** (1984) 552.

9. ステップの関わる結晶形の緩和現象

東北大・金研　　上 羽 牧 夫

異方性のない物質では，平衡形状は表面積を最小にする球形，あるいは無限系では平面である。形がこれから外れると表面張力α/R(α：表面張力係数，R：曲率半径)を復元力として平衡形の緩和が起こる。この時，局所的な復元力の大きさと物質の輸送の両方が問題となる。復元力は，特徴的な波数をk，高さの変化をδzとすると$-k^2\propto\delta z$だから，輸送が充分に速く界面の移動が律速の場合は

$$\dot{\delta z}=-\eta k^2\alpha\delta z \qquad (\eta：界面の易動度)$$

から，緩和時間τは$\tau^{-1}\sim k^2\eta\alpha$で与えられる。逆に物質(あるいは熱)の輸送過程が律速の場合，環境体中の拡散では$\tau^{-1}\propto k^3$，表面拡散では$\tau^{-1}\propto k^4$となる。[1]

結晶のように異方性がある場合，平衡形は表面エネルギーが最小になるように決まり$\alpha(\theta,\varphi)$の極図形に尖頭ができるとファセットが表われる。この場合には復元力を考える際に，α

を $\alpha+\partial^2\alpha/\partial\theta^2$ で置きかえれば話は等方的な立場と同じになる。しかしファセットとそれに近い微斜面については α が特異性をもつから，むしろこれらの面を構成する物理的実態であるステップによる記述の方が優れている。

結晶のファセットから θ だけ傾いた面には単位長さあたり $n=\tan\theta/a$ (a : 格子間隔) 本のステップが平行に並んでいる。このステップが１本だけの時に単位長さあたり β のエネルギーを持てば，ステップ密度が有限の時は相互作用のため

$$\zeta(n)=\beta+\gamma_p n^p+\cdots\cdots\cdots\cdots$$

の化学ポテンシャルを持つ (p は相互作用で決まり１または２)。ステップ密度 $n(x)$ が一定でない時には，１本のステップには $F_{\mathrm{in}}=\partial\zeta/\partial x$ の力が働く。また環境が過飽和であるために成長の駆動力 $F_{\mathrm{ex}}=a\,n_{\mathrm{s}}\,\Delta\mu$ (n_{s} : 固体の原子密度， $\Delta\mu$: 液相と固相の化学ポテンシャルの差) も働いている。ステップは F_{in} と F_{ex} の合力によって駆動され，この運動を調べることで，成長則や結晶の形が議論できる。(2)

ここでは１つの例として，微結晶をファセット形成転移 (ラフニング転移) の転移温度 T_R より高温から急冷した時に，どのようにファセットが出現するかを考えてみる。急冷直後は同心円状のステップ群からなる回転放物面の先端に近い形をしている。(図１)

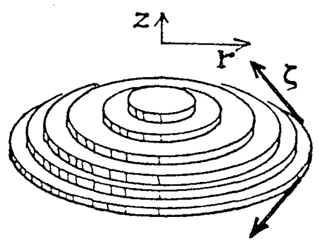

図１　急冷直後の同心円ステップからなるファセット面

輸送が充分に速くステップの易動度 η が律速になる場合，ステップの半径 R の変化は

$$\frac{\partial}{\partial t}R=\eta\left(F_{\mathrm{ex}}-\frac{\partial\zeta}{\partial R}-\frac{\zeta}{R}\right)$$

で表される。右辺の括弧内は前に述べた力だが第３項はステップが湾曲していることによる中心に向かう張力である。実はこの問題ではステップ間相互作用は重要でないことがわかるので右辺は $\eta(F_{\mathrm{ex}}-\beta/R)$ と近似してよい。この式から，ある臨界半径 $R_{\mathrm{c}}(=\beta/F_{\mathrm{ex}})$ があって，これより小さいステップ輪は収縮し，大きいものは広がってゆくことがわかる。回転放物面の先端が徐々に平らになって R_{c} の大きさのファセットが見えてくる。緩和時間は， $\tau\sim R_{\mathrm{c}}^2/\eta\beta$ の程度である。

表面拡散によって緩和する場合は様相が異る。半径 R_1 と R_2 の同心円状のステップの輪を考える。表面を拡散する原子の面密度を ν，化学ポテンシャルを $\mu(\nu)$ とすると半径の変化は

（ $R_1 < R_2$ として ）

$$\frac{\mathrm{d}R_1}{\mathrm{d}t} = -\eta\left(\frac{\beta}{R_1} - \nu_{\mathrm{s}}\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}\nu}\,\delta\nu\right)$$

$$= -\frac{D_{\mathrm{s}}}{\nu_{\mathrm{s}}}\left.\frac{\partial\nu}{\partial r}\right|_{r=R_1}$$

となる。D_{s}は表面拡散係数，$\nu_{\mathrm{s}} = an_{\mathrm{s}}$である。$R_2$についても似た式が成立し，$\nu$は準定常近似でラプラス方程式を満たす。この場合には前のF_{ex}にあたる力は局所的な表面原子密度$\delta\nu$によっている。簡単のため$\eta\rightarrow\infty$を考えると，表面原子はステップと平衡にあり$\delta\nu\propto/R$である。内側の方が高密度だから外向きの拡散流が生じ，$R_1\rightarrow 0$となりR_2は増大する。つまり，同心円状のステップ群の中で最も内側のものだけが収縮する。その結果，丸い結晶の先端に小さなファセットが現われ，それが大きくなってゆくことがわかる。$R_1 = R_2$から出発して$R_1 = 0$となって輪が消滅し1原子層がなくなるのに要する時間は$\eta\propto R_2^{3}/D_{\mathrm{s}}\beta$なので，初めの形が曲率半径$\rho$の放物面$z=-R^2/2\rho$で与えられているとすると，ファセットの大きさ$R_{\mathrm{f}}$は

$$R_{\mathrm{f}}^{5}\propto D_{\mathrm{s}}\lambda_{\beta}\,a\rho t$$

となる。ここでλ_{β}はβに比例するある種の毛管長である。この場合にも詳しく調べると$T\ll T_R$，$R_{\mathrm{f}}\ll\rho$であればステップ間相互作用が無視できることがわかる。

緩和機構によって形態変化の様子が全く異ることは興味深い。実験は後者の例があるが，[3] 定量的な測定はまだされていない。

参考文献

1) W. W. Mullins: in Metal Surfaces: *Structure, Energetics and Kinetics,* (Am. Soc. Metals, Cleveland, 1963) p. 17.

2) M. Uwaha and P. Nozières: in *Morphology and Growth Unit of Crystals,* ed. I. Sunagawa (Terra Scientific Publishing, Tokyo, to be published).

3) J. C. Heyraud and J. T. Métois: Surf. Sci. **128** (1983) 334.