

ヘリウムの結晶成長

上羽牧夫 (名古屋大学理学部)

1. 極低温でのヘリウムの結晶成長の特徴

^4He は絶対零度まで液体のままであり、25 気圧の圧力下で初めて固化する。この過程は活性化エネルギーを要せず、エネルギーの散逸を伴わずに進行する。極低温での ^4He の結晶化には次のような特徴がある。

1. 固体も液体もエントロピーを(したがって潜熱も)ほとんど持たない。したがって通常の結晶成長を律速している潜熱を逃がす過程が障害とならない。
2. 液相は超流動状態にあって抵抗なしに物質や熱のの輸送が起きるため、平衡状態への緩和がきわめて速い(数秒ときには数ミリ秒)。
3. 不純物は“高温”で析出してしまい、ごく微量の同位元素 ^3He を除いてまったく純粋である(不純物濃度は 10^{-9} から 10^{-12})。

この意味でヘリウムはきわめて特殊な物質であるが、そのほかの点では結晶成長の基本的な考え方が最もよく当てはまるので、同じく純粋で完全な結晶が得られるシリコンとならんで結晶成長の研究にとって理想的な物質であると言える [1]。

ヘリウムは結晶成長の基礎的な実験が最も精密にできる系として注目される。ふつう、結晶の平衡形は μm サイズの微結晶でしか見られないが、ヘリウムでは緩和時間がきわめて短いかから巨視的結晶の観察が可能である。6 方最密格子をなす ^4He では $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$ の 3 種の面でラフニング転移(ファセット形成転移)が見つかっている。これらの面のファセットとファセットの間は丸みを帯びた面によって滑らかにつながれていて、さらに温度を下げればもっと高指数の面に次々と悪魔の階段のようにファセットが現れるはずだが [2], これらはまだ見つかっていない。ラフニング転移を詳しく調べると、 $T > T_R$ では過圧と成長速度 V が比例しているのに対し、 $T < T_R$ では $V \propto \Delta\mu \exp(-\pi\beta^2/3a\rho_S\Delta\mu k_B T)$ の形で $\Delta\mu = (\rho_S - \rho_L)/(\rho_S\rho_L)\delta P$ に依存する(a は格子定数, ρ_S, ρ_L は固体と液体の密度, β はステップの自由エネルギー線密度)。このことは 2 次元核生成によって成長が起こっていることの証拠であり、温度と圧力を変えて成長速度を測定することにより β が決定できる。実験 [3] によると、転移点近くで β はラフニング転移の理論から予想される $\beta \propto \exp(-\text{const.}/\sqrt{T_R - T})$ の形の非常にゆっくりとした温度変化を示す。これはラフニング転移が Kosterlitz-Thouless 型の無限次相転移であるとの理論の予想を裏づけるものである。

一般の結晶成長が温度の低下とともにほとんど起こらなくなるのに対して、ヘリウムの結晶成長の特徴は運動学的成長係数が温度の低下とともに著しく大きくなることである [4]。このことはきわめてわずかな圧力変化にも界面が敏感に反応することを意味する。圧力は重力下での界面位置の変化によって精密に制御される [3]。成長係数は $\Delta\mu \rightarrow 0$ のときの $K = V/\Delta\mu$ で定義されるが、この値は $T \approx 0.1\text{K}$ で $mK = 10^{-2}\text{cm/sec}$ にもなり、金属の融液成長の場合よりもなんと 10 桁も大きい。 K は結晶化にともなうエネルギー散逸 (物質が界面を通過して固体になるときの“摩擦”) に反比例するから、荒れた面では、散逸のなくなる $T \rightarrow 0$ で無限大になるのである。荒れた面でのこのような大きな成長係数 K の値は、通常の方法では測定できないので動的な方法が用いられる。固体と液体は密度が違うから結晶化には超流動液体の流れが伴う。この流れの慣性と界面張力の働きによって、結晶化と融解による波が液体の表面波のように固液界面を伝播していく。この結晶化波 (crystallization wave) の分散と減衰の測定から界面張力と成長係数が求められる [5, 6]。界面張力の大きさは 0.2erg/cm^2 くらいで結晶の方位にもよる。

2. 興味ある基本的な界面物性量

結晶成長の問題を固体と液体の界面の物性という立場でみると、平衡状態を特徴づける基本的な物理量は、界面の自由エネルギー密度 α である。この量は液体と気体の界面とは違って、結晶の異方性を反映して界面の方位によって異なる値 $\alpha(\hat{n}, T)$ をとる ($\hat{n}$ は面の方位)。界面の平衡への緩和や結晶化波の分散を決めるのはこれから導かれるスティフネスである: $\tilde{\alpha}_{ij} = \alpha + \partial^2 \alpha / \partial n_i \partial n_j$ 。さらにラフニング転移温度以下のファセット上ではステップの自由エネルギー密度 β も基本的な量である。

系が平衡状態から外れれば結晶は成長または融解する。これを特徴づける成長係数 (または界面の易動度) も結晶の方位によっている: $K(\hat{n}, T)$ 。ファセットの上ではステップの易動度 $\eta(\hat{t}, T)$ が基本的な量である ($\hat{t}$ は面に平行な単位ベクトル)。平衡からの外れが高い振動数で起きれば、界面やステップの反応には遅れがでるが、これは界面の質量として特徴づけられる [7, 8]。

これらの諸量がファセットのまわりのステップが平行に並んだ面 (微斜面) でどのように変化するかは、ステップ間相互作用やラフニング転移の性格の決定にもつながるので興味深い。微斜面のステップ密度を n ($an = \tan \theta$: θ は面とファセットがなす角) とすれば、界面のスティフネスはステップに沿った方向では $\alpha_{\perp} \sim \beta/n$ 、垂直な方向では $\alpha_{\parallel} \sim n$ となることが理論的に期待される [9]。前者は 1 本 1 本のステップを曲げるためのものである。後者はステップ密度を変えるためのもので、ステップ間の相互作用ポテンシャルに依存する。ポテンシャルが統計的ゆらぎによるものや弾性力によるもののように距離の 2 乗に反比例する場合にはこうなるが、距離に反比例するときは定数値に落ち着く。

3. ステップや界面の易動度

ヘリウム系は単純なので、微視的なモデルから K の値を計算し実験と比較することが試みられている。固体や液体の中にわずかに残っているフォノンが界面を通過するとき、あるいは反射されるときに界面が動いてるとエネルギーの散逸が生じ、これが界面の運動に対する抵抗となる。充分低温ではフォノンのエネルギー密度 $\sim T^4$ なので、 $K \propto T^{-4}$ が予想される [4, 10, 11]。ラフニング転移が起こってファセットができると、低温では 2 次元核生成が起こりにくいので完全結晶なら成長が止まる。らせん転位があれば渦巻成長が支配的になる。この場合、1 本 1 本のステップの易動度が問題になる。ステップのあるところに音波が入射すると圧力変動が起こるが、圧力の変化はそこでの固化あるいは融解を促す。ステップに他の力が働いていなければ、固化-融解によってステップが運動しステップ位置での圧力変化をちょうど打ち消す。このステップの運動によって散乱波が生じる。散乱断面積は

$$\sigma_s \sim \frac{1}{2k} \left| \frac{\pi}{\ln k\xi} \right|^2 \quad (1)$$

となり、これからステップの易動度 η_{step} を計算すると $|\ln T|^2 T^{-3}$ となる [12]。ステップの密度 n が小さい (微斜角が小さくステップ間隔 d が広い) ときはそれぞれのステップが独立に運動して成長に寄与するので、微斜面の易動度はステップ密度 n と T^{-3} に比例する。ステップ密度が大きくなると複数のステップからの散乱波の干渉や、多重散乱の効果が重要になる [12]。その結果、易動度は方位によらず $\eta \sim T^{-4}$ と荒れた面の値に戻る。

4. ステップ間の長距離相互作用

熱平衡状態でのステップのゆらぎがステップ間にステップ間隔 d の 2 乗に反比例する斥力ポテンシャル $U \sim T^2/\beta d^2$ を生み出すことが知られているが、ヘリウムでのステップのゆらぎにともなう超流体の流れは更に長距離的な相互作用をもたらす [13]。2 本並んだステップが振動すると、ステップに流れ込む (あるいは流れ出す) 液体の流れの干渉によって同位相の振動は振動数が低下し、逆位相の振動は振動数が増大する。この振動モードの自由エネルギーへの寄与を計算すると、絶対零度で

$$U \sim \hbar \sqrt{\frac{\beta}{\rho}} \frac{1}{d^2}, \quad (2)$$

「高温」で (と言っても実質的には低温で)

$$U \sim \frac{T}{d} \quad (3)$$

の相互作用ポテンシャルを与える。

5. 最近の実験

界面スティフネスと成長係数が面方位と温度に対しどの様に変化するかは結晶化波の分散と減衰の測定から決定されている。実験 [6, 14] と 3. で述べた理論との一致は満足の行くものではないが、最近の実験 [15] はステップが独立したものとして扱える微斜面の領域がかなり狭いことを示しており、微斜角の小さい領域での今後の精密な実験が待たれる。また、この実験は $\tilde{\alpha} \sim n$ で $U \sim 1/d^2$ として解析されているが、 $\tilde{\alpha} \sim \text{const.}$ を与える (3) の相互作用とも矛盾しない。別な実験では、 $\{10\bar{1}0\}$ 面でファセットが充分発達して 2 次元核生成による成長が止まってから、再び K が増大する現象がみられるが、これは渦巻成長でのステップ易動度の増大と解釈することができる [3]。

以上の話はすべて ^4He についてだが、最近 ^3He でも融解圧最小の点 [16] や超流動相からの興味深い結晶成長の実験結果 [17] が報告されている。 ^3He の結晶成長は、実験、理論ともに将来の展開が楽しみな分野である。

参考文献

- [1] S. Balibar and B. Castaing: Surf. Sci. Rep. **5** (1985) 87.
- [2] H. J. Schulz: J. Phys. (France) **46** (1985) 257.
- [3] P. E. Wolf, F. Gallet, S. Balibar and E. Rolley: J. Phys. (France) **46** (1985) 1987.
- [4] A. F. Andreev and A. Ya. Parshin: Sov. Phys.-JETP **48** (1978) 763.
- [5] K. O. Keshishev, A. Ya. Parshin and A. V. Babkin: Sov. Phys.-JETP **53** (1981) 362.
- [6] O. A. Andreeva, K. O. Keshishev and S. Yu. Osip'yan: JETP Lett. **49** (1989) 759.
- [7] L. Peuch and B. Castaing: J. Phys. (France) **43** (1982) L601.
- [8] M. Uwaha and P. Nozières: J. Phys. (France) **46** (1985) 109.
- [9] P. Nozières and F. Gallet: J. Phys. (France) **48** (1987) 353.
- [10] A. F. Andreev and V. G. Knizhnik: Sov. Phys.-JETP **56** (1982) 226.
- [11] R. M. Bowley and D. O. Edwards: J. Phys. (France) **44** (1983) 723.
- [12] P. Nozières and M. Uwaha: J. Phys. (France) **48** (1987) 389.
- [13] M. Uwaha: J. Low Temp. Phys. **77** (1989) 165; J. Phys. (France) **51** (1990) 2743.
- [14] O. A. Andreeva, K. O. Keshishev, A. B. Kogan and A. N. Marchenkov: Europhys. Lett. **19** (1992) 683.
- [15] E. Rolley, E. Chevalier, C. Guthmann and S. Balibar: Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 872.
- [16] J. Amrit and J. Bossy: J. Low Temp. Phys. **92** (1993) 415.
- [17] R. Nomura, H. H. Hensley, T. Matsushita and T. Mizusaki: J. Low Temp. Phys. **94** (1994) 377.