

1 表面欠陥と結晶成長

結晶の成長には、「気相の原子が表面に衝突し」、^{しょうとつ}「付着する」という2つのステップが必要である。気相原子の表面への衝突は、気相の圧力に大きく依存する。仮に気相原子が表面に衝突しても、必ず表面に捕捉されるとは限らない。表面に原子が捕捉されるか否かは、表面の状態に大きく依存する。具体的には、表面欠陥の存在が重要な役割を果たす。

1.1 欠陥の種類と特徴

表面欠陥	$\left\{ \begin{array}{l} \text{step (ステップ)} \\ \text{kink (キンク)} \\ \text{dislocation (転移)} \end{array} \right.$	結晶の成長とともに消滅
		”
		結晶の成長とともに ^{でんぱん} 伝播

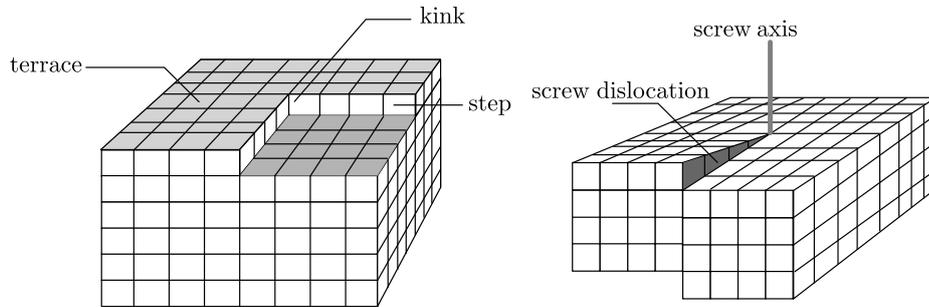


図1 表面欠陥：結晶にはステップ，キンク，転移という欠陥が存在する。また，結晶表面（成長面）の平坦な面をテラスという。**演習問題1** らせん転移のあるような準完全結晶で見られる結晶成長は Frank 機構による。らせん転移のある準完全結晶に原子が付着して，表面拡散によりステップ部分で結晶相に取り込まれる様子を想像しよう。その後，結晶面はどのような変化をしていくだろうか。Frank 機構で見られたように，ステップ，キンクが消える瞬間はおとずれだろうか？ 解答は次頁で。

1.1.1 BCF (Burton-Cabrera-Frank) 理論

結晶成長面に次々と原子が積み重ねられて結晶が成長していく過程は，普通^{コッセルきこう}Kossel機構に従うと考えられている。Kossel 機構とは，成長面に付着した原子が表面拡散によってキンクやステップに到達し，結晶相に組み込まれることによって結晶が成長する機構である。この場合，キンクとステップが前進するように結晶の成長が起こる。やがて下のテラスは覆い尽くされる。その後，原子が新たなテラスに付着して結晶の成長が起こる。しかし，この最後の段階（原子が新たなテラスに付着する段階）が非常に遅いこと，すなわち，この段階が律速となるのは明らかである。Kossel 機構は結晶構造に何の乱れも無い，理想的な結晶（完全結晶）であることを前提に考えられている。Kossel 機構は1930年頃に Kossel^{*1}により提案され，1950年代に Burton^{*2}，Cabrera^{*3}，Frank^{*4}によって詳細に検討された。そのため，Kossel 機構と Frank 機構の考え方を合わせて BCF (Burton-Cabrera-Frank) 理論ということがある。

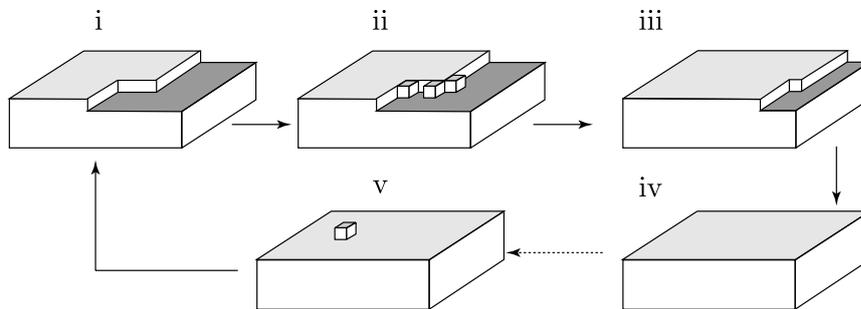


図2 Kossel 機構：Kossel 機構では完全結晶が成長するが，iv→v の過程が律速段階となる。

*1 Walther Kossel (1888–1956)
 *2 W.K. Burton
 *3 Nicolás Cabrera (1913–1989)
 *4 Frederick Charles Frank (1911–1998)

2 結晶の形

結晶はふつう多面体の外形をもつ。これは、結晶が原子・分子を構造単位とする格子構造を持つことに由来する。一言で結晶の形と言っても、平衡形 (equilibrium form) と成長形 (growth form) とを区別する必要がある。というのは、平衡形がそれぞれの結晶面の表面エネルギーの差異によって決まるのに対し、成長形はそれぞれの結晶面の成長速度の差異によって決まるからである。また、平衡形と成長形は必ずしも一致はせず、成長形は平衡形と違って環境に敏感であることが知られている。

2.1 成長は遅いほど有利

結晶の成長の速さは関係する結晶面によって決まる。そして、結晶面のなす角が鈍角である場合、成長速度の遅い面ほど最終的に生き残る。

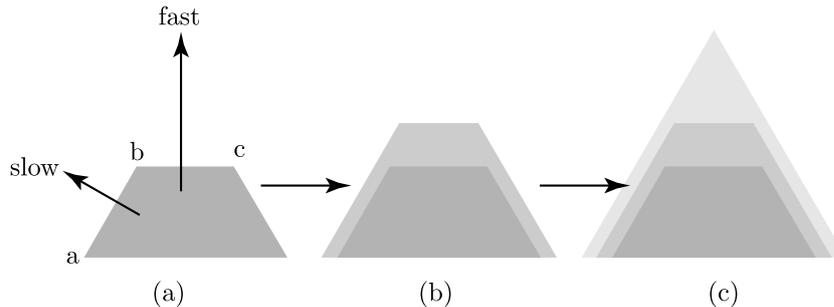
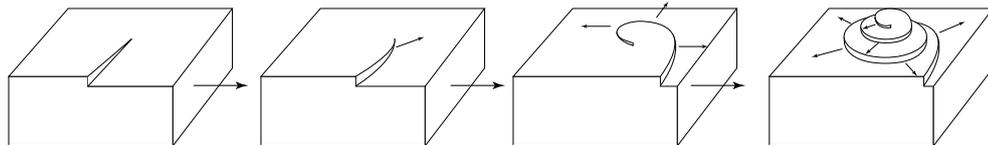


図3 結晶成長：成長速度の遅い面ほど最終的に生き残る。面 a - b の成長速度は遅く、面 b - c の成長速度が速い場合は、面 b - c は最終的な結晶には残らない。すなわち、結晶の形は平衡論ではなく速度論的に決定されるのである。

演習問題 2 結晶の平衡形で **Wulff**^{*5} の定理が成り立つことが知られている。これがどのような定理なのか、調べなさい。

演習問題 1 の解答 ステップは消滅しない。このようなテラスが結晶に観察されたら、その結晶は Frank 機構によって成長したと考えられる。



http://www7b.biglobe.ne.jp/~sazaki/Web_pages/In_situ_observations.html で、下の美しい写真が紹介されている^{*6}。



図4 S. Amelinckx がカーボランダム結晶 (0001) 表面上で、単位格子高さ (1.51 nm) のらせん成長ステップを観察し、Frank 機構が正しいことを証明した。S. Amelinckx, *Nature*, 167 (1951) 939.

^{*5} Georg Wulff

^{*6} WEB 上の記事を鵜呑みにしてはいけなくと平日頃伝えているが、この記事は専門家 (北海道大学低温科学研究所の佐崎教授) の書かれているものだからだいじょうぶ。