

ステップと結晶の形

阿久津 典子・山本 隆夫*・阿久津 泰弘**

大阪電気通信大学工学部 572 寝屋川市初町 18-8

* 群馬大学教養部桐生 376 桐生市天神町 1-5-1

** 大阪大学理学部 560 豊中市待兼山町 1-1

(1992年8月20日受理)

Step Characteristics and Equilibrium Crystal Shape

Noriko AKUTSU, Takao YAMAMOTO* and Yasuhiro AKUTSU**

Faculty of Engineering, Osaka Electro-Communication University,
Hatsu-cho, Neyagawa, Osaka 572

* Department of Physics, Faculty of General Studies, Gunma University,
Tenjin-cho Kiryu, Gunma 376

** Department of Physics, Osaka University,
Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560

(Received August 20, 1992)

表面荒さや表面張力などの表面物理量と結晶粒の外形の熱平衡形（結晶平衡形）との関係を、結晶表面およびステップの「ゆらぎ」の統計熱力学により導く。ラフニング転移温度以下の微斜面をステップの多体問題として取り扱うモデル—TSK (terrace-step-kink) モデル—に基づき、結晶ファセット端でみられる結晶平衡形の「普遍的なふるまい」について説明する。結晶平衡形のファセット形（平らな小面の形）が、異方的ステップ張力によって決まる2次元平衡形であることを示し、このステップ張力の新しい計算法として、原子レベルのステップ凹凸を2次元格子上のランダムウォークとして取り扱う方法を紹介する。

1. はじめに

平衡状態にある一定体積 V の結晶の外形は、全表面自由エネルギーの極小条件で定まる。この条件からは異方的表面張力の極図形 (Wulff 図形) と結晶平衡形についての Wulff の定理が得られ、いわゆる Wulff 構築により結晶の平衡形が求まる¹⁻⁴⁾。結晶平衡形は、結晶成長などのモルフォロジーを調べる際にも、その初期形として、あるいは緩和形として重要である。また、異方的表面張力から直接計算される表面ステイフネスは、平衡状態に近い系の発展方程式に現れる量でもあり、表面・界面の動力学を議論する際にも不可欠である⁵⁻⁸⁾。

ところが、異方的表面張力や結晶平衡形を微視的なモデルから具体的に精度よく計算することはきわめて困難である。古くから知られている計算法としては、Herring の提唱した結合切断 (bond breaking, broken bond) 法がある⁹⁾。Herring は短距離力からなる単純な

結晶構造をもつ物質について絶対零度における表面張力の計算法を示し、平衡形は Wulff 図形がカスプとなる方位の面 (特異面) によって囲まれる多面体であることを確立した。この方法を有限温度へ拡張しようとする、弾性効果、格子振動、表面再構成、結合定数の表面における変化、などすべて無視したとしても、表面の凹凸のエントロピーを精密に、しかもあらゆる方位で計算しなくてはならない。したがって、単純な結晶構造においてさえ、有限温度での平衡形を求めることはきわめて困難である¹⁰⁻¹⁴⁾。

表面の凹凸の問題は、表面のラフニング相転移に関連している^{15,16)}。結晶表面は、3次元格子気体モデルにおける固相と気相のあいだの2次元界面としてモデル化できるが、このような2次元界面では、ある温度 T_R を境に低温側ではスムーズに、高温側ではラフになるという、いわゆるラフニング相転移が起こる。この相転移は、ラフニング温度 T_R が3次元格子気体の臨界温度 T_c

の1/2程度の比較的低い温度であることから、界面の「オーバーハング」構造を無視した2次元 SOS (solid-on-solid) モデルで取り扱われることが多い。SOS モデルでは、界面のひろがり方向を $x-y$ 方向にとり、 xy 平面に垂直な方向に界面の高さ h をとり、界面の形状を $h=h(x, y)$ で表わす。2次元 SOS モデルには、ハミルトニアンとの与え方によって異なるモデルが存在する。結晶成長などの理論やコンピュータシミュレーションで取り扱われる Kossel 結晶は絶対値 SOS (absolute solid-on-solid, ASOS) モデルとも呼ばれる。

界面の状態は高さ高さ相関関数 $c(\mathbf{R})=\langle [h(\mathbf{r}+\mathbf{R})-h(\mathbf{r})]^2 \rangle$ によって特徴づけられる。低温側 $T < T_R$ のスームス相では、 $c(\mathbf{R})$ は $|\mathbf{R}| \rightarrow \infty$ でも発散せず有限であるが、高温側 $T > T_R$ のラフ相では、 $c(\mathbf{R}) \sim \log |\mathbf{R}|$ ($|\mathbf{R}| \rightarrow \infty$) と対数発散する。比熱や内部エネルギーなどの物理量は T_R においてきわめて弱い特異性 (真正特異性) を示し、ラフニング転移は磁性体の場合の2次元 XY 模型と同じユニバーサリティクラス (Kosterlitz-Thouless 型) に属する相転移であることが知られている。

ラフニング転移に伴う表面の状態変化は結晶平衡形の変化=「形の相転移」をも引き起こす (図1)。これがファセティング転移であって、温度 $T=0$ では多面体の1面を構成していた面=ファセットが、温度の上昇に伴いその面積を縮め、ある温度で消失してしまう現象である。ファセティング転移は、最初に Andreev によってランダウ流の古典論で議論されたが¹³⁾、後に BCSOS (body-centered-cubic solid-on-solid) モデルの厳密解に基づく研究により、「正しい」理解に達している^{17,18)}。BCSOS モデルに基づく議論により明らかにされた点は、1) ファセット消失温度がその面のラフニング転移温度であること、2) ファセット消失時の曲率が0 (低温側) から有限の値 (高温側) にとぶこと、3) そのとびの値がユニバーサル量であること、4) T_R 以下で存在するファセットの端では、ステップが主要な役割を果たし、平衡形プロファイルのふるまいが GMPT (Gruber-Mullins-Pokrovski-Talapov) 型の「相転移」(後述) となっていること、5) ステップ張力はラフニング温度でゼロになる



$T=0$ $0 < T < T_R$ $T=T_R$

図1 結晶平衡形の温度変化。最近接相互作用をもつ単純立方格子結晶に関する概念図

こと、である¹⁷⁻²³⁾。

そこで、 $T < T_R$ の特異面近傍の表面 (微斜面, vicinal surface) については、原子間相互作用からいきなり表面張力などを求めず、ステップというセミマクロな線状素励起を考えることにより表面張力などの計算が行われるようになった。このような取り扱いを TSK (terrace-step-kink) モデルと呼び、この取り扱いにより表面のラフニング転移、結晶形の形の相転移=ファセティング転移に対する理解が深まった¹⁸⁻⁴⁶⁾。この描像のもとでは結晶の1次元、2次元、3次元構造および性質がそれぞれ密接に関連している。この解説では、ステップによって結晶平衡形がどのように理解されるか、そして、そこに存在する性質の普遍性について説明する。

2. 表面のゆらぎと荒さと結晶の形

2.1 Andreev 自由エネルギーと結晶平衡形

ここでは結晶表面のゆらぎに関する熱力学について説明し、表面物理量間の関係式を示す。以下、議論の見透しを良くするために次元を一つ下げ、2次元中の1次元界面を取り扱う。その後で3次元中の2次元界面について述べる。

2次元格子気体中の、熱力学が適用できるような十分大きな「島結晶」の2次元結晶平衡形を求めることを考える。十分大きければ、1次元界面=ステップは滑らかな紐のように考えてよいから、 xz -直交座標系を取り、「島結晶」の形を $z=z(x)$ として表示する。 x におけるステップの傾きを p とし、 x 軸方向からの傾き角を θ とすると $p = \tan \theta = \partial z(x) / \partial x$ である。異方的ステップ張力 (単位長さ当たりステップ自由エネルギー) を $\gamma(\theta)$ で表わすと、 x 軸方向に射影した単位長さあたりステップ自由エネルギー $f(p)$ は^{10,11)}

$$f(p) = \gamma(\theta) \sqrt{1+p^2} \quad (1)$$

と定義される。ここでステップを傾けようとする外力 η と、 $f(p)$ を η についてルジャンドル変換した Andreev 自由エネルギー $\tilde{f}(\eta)$ をつぎのように導入する。

$$\eta = \frac{\partial f(p)}{\partial p}, \quad \tilde{f}(\eta) = f(p) - \eta \cdot p. \quad (2)$$

2次元結晶平衡形はステップで囲まれた「島結晶」の全ステップ自由エネルギーが面積一定のもとで最小になる形であるから、ラグランジュ未定係数を λ として変分を実行し、いくつかの計算の後

$$\eta = -\lambda \tilde{x}, \quad \tilde{f}(-\lambda \tilde{x}) = \lambda \tilde{z}(\tilde{x}) \quad (3)$$

が得られる¹³⁾。ただし $\tilde{x} = x - x_0$, $\tilde{z} = z - z_0$, また (x_0, z_0) は Wulff 点 (対称中心) の座標である。(3)式は Andreev 自由エネルギーを外力 η の関数として求め、 $\tilde{f}(\eta)$ 対 η のグラフを書けばそれが直ちに2次元平衡形

を与えることを意味している。

2 次元平衡形の曲率 $\kappa(\theta)$ は $\kappa = -z''(x)/[1+z'(x)^2]^{3/2}$ より, (3) 式から

$$\kappa(\theta)/\lambda = \left[\gamma(\theta) + \frac{\partial^2 \gamma(\theta)}{\partial \theta^2} \right]^{-1} \quad (4)$$

となる⁵⁾。

2.2 ステップのゆらぎの熱力学

ステップを傾かせようとする外力 η のもとでの, ステップの傾きの平均値とそのゆらぎ幅について述べる³¹⁾。いま xz 面内に傾き p の十分長いステップがあるとし, その x 軸方向への射影長さを L とする。傾き p のゆらぎを議論するために, 「拡張された」自由エネルギーは $F(p, \eta) = L(f(p) - \eta \cdot p)$ を導入する。熱平衡値は $F(p, \eta)$ の p に関する極値条件 $\partial F(p, \eta)/\partial p = 0$ から定まる。この条件からは, (2) が得られ, 平均の傾き $p_c(\eta)$ が決まる。傾きのゆらぎを $\Delta p = p - p_c(\eta)$ と書くと, $F(p, \eta)$ は Δp の 2 次のオーダーまでで

$$F(p, \eta) = L\bar{f}(\eta) + \frac{1}{2} L \cdot \left. \frac{\partial^2 f(p)}{\partial p^2} \right|_{p=p_c} \cdot (\Delta p)^2 \quad (5)$$

となる。(5) 式から傾きのゆらぎの 2 乗の熱平均値はボルツマン定数を k_B として

$$\langle (\Delta p)^2 \rangle = k_B T \left[L \frac{\partial^2 f(p)}{\partial p^2} \right]^{-1} \quad (6)$$

となる。

傾きのゆらぎはステップの位置のゆらぎ (荒さ) と関係している。ステップが平均として進む方向に対して法線方向の位置のずれを Δh とする。原点からの距離を R とすると $R\Delta\theta = \Delta h$ なので,

$$\langle (\Delta p)^2 \rangle = \frac{1}{\cos^4 \theta} \langle (\Delta \theta)^2 \rangle = \frac{\langle (\Delta h)^2 \rangle}{R^2 \cos^4 \theta} \quad (7)$$

である。熱平衡状態にある, 単独の十分長いステップでは $\langle (\Delta h)^2 \rangle$ が R のオーダーの発散性をもつのでスケールされたゆらぎ幅 $\sigma(\theta)$ を $\langle (\Delta h)^2 \rangle = R\sigma^2(\theta)$ として導入し, $R = L/\cos \theta$ に注意すると

$$\langle (\Delta p)^2 \rangle = \frac{\sigma^2(\theta)}{L \cos^3 \theta} \quad (8)$$

となる。これで, 傾きのゆらぎと位置のゆらぎが関係づいた。さらに, $p = \tan \theta$ に注意すれば, (6) 式の右辺の逆数は (1) 式から

$$\frac{\partial^2 f(p)}{\partial p^2} = \cos^2 \theta \left[\gamma(\theta) + \frac{\partial^2 \gamma(\theta)}{\partial \theta^2} \right] \quad (9)$$

となる。ここで $\gamma(\theta) + \partial^2 \gamma(\theta)/\partial \theta^2$ は, ステップ・ステイフネスと呼ばれる量で, ステップをより傾かせようという力に対する「かたさ」を表わしており, ステップの動力学を議論する際にも重要な量である。(4) 式と (6), (8) 式から結局

$$\kappa(\theta)/\lambda = \left[\gamma(\theta) + \frac{\partial^2 \gamma(\theta)}{\partial \theta^2} \right]^{-1} = \sigma^2(\theta)/k_B T \quad (10)$$

という, 2 次元平衡形の曲率, ステップ・ステイフネス, およびスケールされたゆらぎ幅を関係づける式が得られる。曲率という幾何学量が界面のゆらぎの性質と直接関係していることに注目されたい。

2.3 3 次元中の 2 次元界面

3 次元中の 2 次元界面 = 結晶表面についても (10) 式に相当する関係が成り立つ³²⁾。結晶の形は $\mathbf{x} = (x, y)$ として $z(\mathbf{x})$ で表わされ, $\mathbf{p} = (p_x, p_y) = (\partial z(x, y)/\partial x, \partial z(x, y)/\partial y)$ で面のグラジエント (傾き) が表わされる。外場 $\boldsymbol{\eta} = (\eta_x, \eta_y)$ を用いて Andreev 自由エネルギー $\bar{f}(\boldsymbol{\eta}) = f(\mathbf{p}) - \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{p}$ を導入すると (3 次元) 平衡形は

$$\boldsymbol{\eta} = -\lambda \hat{\mathbf{x}}, \quad \bar{f}(-\lambda \hat{\mathbf{x}}) = \lambda z(\hat{\mathbf{x}}) \quad (11)$$

で与えられる。平均グラジエント $\mathbf{p}_c$ をもち, xy 面への射影面積が $L \times L$ である表面の拡張された自由エネルギーは $L \rightarrow \infty$ で

$$F(\mathbf{p}, \boldsymbol{\eta}) = L^2 \bar{f}(\boldsymbol{\eta}) + \frac{1}{2} L^2 \cdot [\Delta \mathbf{p} f^{(2)} \Delta \mathbf{p}'] \quad (12)$$

となる。ただし右辺第 2 項の 2 次形式において, $\Delta \mathbf{p} = \mathbf{p} - \mathbf{p}_c$ また $(f^{(2)})^{ij} = \partial^2 f(\mathbf{p})/\partial p_i \partial p_j|_{\mathbf{p}=\mathbf{p}_c} (p_{1,2} = p_{x,y})$ は表面ステイフネス・テンソルである。1 次元の場合と同様なゆらぎの議論により, (10) 式に対応する式として

$$L^2 \langle \Delta p_i \Delta p_j \rangle = k_B T \cdot (f^{(2)})^{-1}_{ij} = \frac{k_B T}{\lambda} \sqrt{g} H_{ij} \quad (13)$$

が得られる。ここで, $H_{\mu\nu} = -[\partial^2 z(\mathbf{x})/\partial x^\mu \partial x^\nu]/\sqrt{g}$ は曲面の第 2 基本計量であり, g は第 1 基本計量の行列式で $g = 1 + p_x^2 + p_y^2$ である。

表面の荒さ, すなわち面に垂直な方向 $\mathbf{n}$ の表面位置のゆらぎ幅 $W(\mathbf{n})$ を

$$W^2(\mathbf{n}) = \frac{1}{g} \langle [z(\mathbf{x}) - \langle z(\mathbf{x}) \rangle]^2 \rangle \quad (14)$$

とする。位置のゆらぎを傾きのゆらぎに關係づけ, (13) 式を用いると,

$$W^2(\mathbf{n}) = \frac{k_B T}{2\pi\lambda} K^{1/2} \cdot \log L + O(1) \quad (15)$$

が得られる。 $K = [\det(H_{ij})]/g$ は平衡形のガウス曲率である。(15) 式は, 表面の荒さと平衡形の曲がり具合が密接に関係していることを示している。 $W^2(\mathbf{n})$ が L に関して対数発散している場合は表面がラフであり, そのとき平衡形は有限の曲率をもつことを示している。一方, 表面がスムーズ, つまり $W^2(\mathbf{n})$ が有限であるためにはガウス曲率がゼロでなくてはならない。

以上, 表面のゆらぎの熱力学に関連した関係式について述べてきた。これらの関係式から表面のゆらぎを熱平

衡状態で測定すれば表面スティフネスや平衡形の曲率が計算できることがわかる。この方法により、モンテカルロ・シミュレーションでの表面物理量の測定が可能になる。このような取り扱いには、1) 熱平衡状態であること、2) 十分大きな系であること、3) 面方位を決めれば表面張力が確定すること、の条件が満たされれば、ミクロな状況や相互作用によらずに一般的に成り立つことである。ただし、物理量の具体的な値を知るにはミクロなモデルに基づいた計算を行わなければならない。

3. 微斜面における TSK 描像と結晶形の普遍的ふるまい

3.1 結晶形と TSK 描像

$T=0$ で多面体である結晶平衡形は温度が上昇するにつれて多面体を構成する面が縮小し、ファセットと他のファセットが滑らかな曲面でつながれた形になる (図 1)。ここではファセット端近くの曲面部分 (微斜面: vicinal surface) に注目する。

微斜面は、ファセットに平行なテラス面をステップでつなげたものとしてみる、いわゆる Terrace-Step-Kink (TSK) 描像で書き表わすことができる (図 2)。微斜面ではステップの密度が低いと考えてよいので、面の性質は比較的大きなスケールで決められる。つまり、原子スケール a よりはるかに大きい面のサイズ L に比べれば十分小さいスケール l 以上では、ステップを紐とみなすことができる。このようなステップ紐の集団として微斜面を考えることにする。比較的低温の領域をあつかうので、オーバーハングや高段差ステップなど高い励起エネルギーを必要とするものは無視してよい。つまりステップは最小の段差で、かつ互いに重なれないというハードコア条件を要求する。ステップ間のその他の短距離相互作用は、ステップ密度が低いことと考えているスケール l が原子サイズより十分大きいことから無視できる。長距離相互作用をもつ場合はここでは考察しないことにすると、ステップ間相互作用としてはステップのハードコア条件のみ考えればよい。結局、微斜面の熱的性質は互いに重なれない紐の集団の熱的性質と考えることができる。

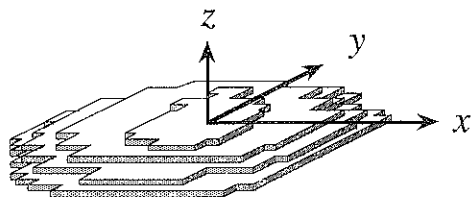


図 2 ファセット近傍における TSK 描像

この描像のもとで、ファセット近傍では (d : ステップの高さ)

$$f(\mathbf{p}) = f(0) + \frac{1}{d} \gamma(\theta) |\mathbf{p}| + B(\theta) |\mathbf{p}|^3 + O(|\mathbf{p}|^4) \quad (16)$$

の形となることが示されている (後述)。ここで $|\mathbf{p}|$ の 2 次の項がないことに注意されたい。上式の右辺第 1 項は、テラス面の自由エネルギーである。第 2 項は、ステップ 1 本の場合の自由エネルギーである。第 3 項はステップが互いに重なれないことによるエントロピー損失を示す項である。この項がステップ密度の 2 乗ではなく 3 乗に比例していることは、ステップ系をふくめた 2 次元配向性紐励起系に共通の性質である。

3.2 自由フェルミオンモデルによるステップ集団の取り扱い

ステップが平均として走っている方向を t 軸、それと垂直な方向を u 軸とする (図 3)。紐とみなしたステップの形は $u = u(t)$ と書ける。 $L \times L$ の $u-t$ 平面上に n 本のステップがあるとしよう。この n 本の紐が結晶軸方向に対し平均として θ の角度をなしているとする、面の傾きベクトル $\mathbf{p}$ は、 $\mathbf{p} = (p_x, p_y) = (-p \cos \theta, -p \sin \theta)$ と書ける (図 2 のようにテラス面内の結晶軸方向の一つに x 軸をとり、それに垂直に y 軸をとる)。ここで、傾きの大きさはステップ密度 $\rho = n/L$ を用いて $p = \rho d$ と表わされる。 n 本のステップのうちの j 番目のステップの形を $u = u_j(t)$ と表記することになると、このステップ集団の分配関数は $\beta = 1/(k_B T)$ として

$$Z(\rho, \theta) = e^{-L \beta \gamma(\theta) \rho \Omega_n} \\ \Omega_n = (2\pi \sigma(\theta))^{-n} \int_D \prod_{i=0}^{L-l} \left(\prod_{j=1}^n \frac{du_j(t)}{l} \right) * \\ * \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2(\theta)} \sum_j \int \left(\frac{du_j}{dt} \right)^2 dt \right] \quad (17)$$

と書くことができる⁴²⁾。ここで、積分領域 D は任意の t に対して

$$u_1(t) < u_2(t) < \dots < u_n(t) \quad (18)$$

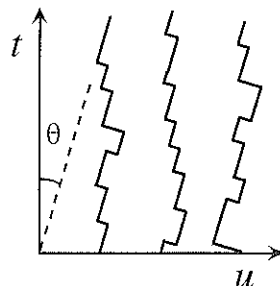


図 3 自由フェルミオンモデルによるステップの記述

となる領域で、ステップが重ならないという条件を満たしている。対称性を考慮し、 l が長さの最小単位であることより、

$$\Omega_n = (2\pi\sigma(\theta))^{-n(L/2l)} \frac{1}{n!} \int_{u_j(\tau) \neq u_j(\tau)} \left(\prod_{\tau=0}^{l-1} \prod_{j=1}^n \frac{du_j(\tau)}{l} \right) \times \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2(\theta)} \sum_j \sum_{t=0}^{L-l} \left(\frac{u_j(t+l) - u_j(t)}{l} \right)^2 l \right] \quad (19)$$

としてよい。

ステップの走っている方向を時間軸とみなしステップの形を1次元粒子の時空間軌跡と考え、さらに熱ゆらぎを量子ゆらぎに対応させることで、ステップ系の統計力学は1次元量子系の問題に変換することができる⁴⁷⁾。ハードコア条件はフェルミオン状態をとることで満足させられる^{48,49)}。このときの、1次元粒子の“時間発展”を記述しているのが転送行列 $\hat{T}$ で、(19)式に対応するものは

$$\hat{T} = \exp(-\hat{H}), \quad \hat{H} = \sum_k \frac{1}{2} \sigma^2(\theta) l k^2 a_k^\dagger a_k \quad (20)$$

で与えられる。ただし、 $a_k^\dagger$, a_k は波数 k の1次元フェルミオンの生成消滅演算子 ($k=2\pi m/L$, $m=0, 1, \dots, L/2l$) である。

転送行列 $\hat{T}$ を用いると Ω_n は、 $\Omega_n = C \text{Tr}_n(\hat{T})^{L/l}$ と書くことができる。ここで、 Tr_n はフェルミオン数が n 個の状態空間でのトレースを示し、 C はある定数。 $L/l \rightarrow \infty$ とするので、固有方程式

$$\hat{T}|n, \nu\rangle = E_\nu |n, \nu\rangle \quad (21)$$

の最大固有値 $E_1 (E_1 > E_2 > \dots)$ を用いて

$$\Omega_n = C(E_1)^{L/l} \quad (22)$$

と書き直すことができる。ただし、 $|n, \nu\rangle$ はフェルミオン数 n の状態ベクトル。(22)式の最大固有値は簡単

に求めることができる

$$E_1 = \exp \left[-\frac{1}{2} \sigma^2(\theta) l \sum_{|k| \leq k_F} k^2 \right] \quad (23)$$

相当する固有ベクトルは

$$|n, 1\rangle = \prod_{|k| \leq k_F} a_k^\dagger |0\rangle \quad (24)$$

である。ただし、 $k_F = \pi\rho$, $|0\rangle$ はフェルミオンが一つもない状態である。

以上より、単位底面積あたりの表面自由エネルギー

$$f(\rho) = -k_B T \left(\frac{1}{L^2} \right) \ln Z(\rho, \theta) \text{ は、}$$

$$\begin{aligned} f(\rho) &= \gamma(\theta) \rho - k_B T \frac{1}{Ll} \ln E_1 \\ &= \gamma(\theta) \rho + k_B T \frac{\pi^2}{6} \sigma^2(\theta) \rho^3 \\ &= \gamma(\theta) \frac{\rho}{d} + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \frac{1}{\gamma(\theta) + \gamma''(\theta)} \frac{\rho^3}{d^3} \end{aligned} \quad (25)$$

となる^{41,42)}。すなわち、(16)式の $B(\theta)$ が

$$B(\theta) = \frac{\pi^2}{6\beta^2 d^3} \frac{1}{\gamma(\theta) + \gamma''(\theta)} \quad (26)$$

で与えられ、ステップ間相互作用を表わすと考えられる ρ^3 の係数も1本のステップのステップ・スティフネスで決まっていることになる。このことが、つぎに述べるファセット端でのガウス曲率の普遍的なとびにとって本質的である。

3.3 ファセット端でのガウス曲率の普遍的なとび

表記上の煩雑さを避けるために、適当なエネルギーと長さの単位をとることで $\lambda=1$, $d=1$ とする。 $\bar{x} \geq 0$ に領域を限っても一般性を失わないのでこの領域で平衡形を考える。(11), (25)式よりファセット端近傍の平衡形は、

$$x(\bar{x}, \bar{y}) = \begin{cases} 0 & (0 \leq \bar{x} \leq \bar{x}_f) \\ -\frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{-\frac{\pi^2}{6\beta^2} \bar{x}_f''(\bar{y})}} [\bar{x} - \bar{x}_f(\bar{y})]^{3/2} & (\bar{x}_f \leq \bar{x}) \end{cases} \quad (27)$$

となる。ここで、 $\bar{x} = \bar{x}_f(\bar{y})$ はファセットの形を示し、ステップ張力 $\gamma(\theta)$ で決まるステップの2次元平衡形に等しい。

平衡形(27)式より、ファセット端近傍での結晶構成原子、格子構造といった性質によらない普遍的な性質として

(1) ファセット近くの曲面が $(\Delta \bar{x})^{3/2}$ でファセット面につながる ($\Delta \bar{x}$ はファセット端までの距離)。つまり Gruber-Mullins-Pokrovsky-Talapov (GMPT) 型のふるまい²¹⁻²³⁾をする。

(2) ガウス曲率 K , ($K = \det K_{ij}$, $K_{ij} = \partial^2 x / \partial x_i \partial x_j$, $\nearrow$

$\searrow$ $x_1 = \bar{x}$, $x_2 = \bar{y}$) はファセット端で、

$$K = \begin{cases} \beta^2/\pi^2: \text{曲面上のファセット端近傍} \\ 0: \text{ファセット上} \end{cases} \quad (28)$$

という不連続なふるまいをする。すなわちガウス曲率の普遍的なとびが生じ、 T_R でのとび $4/[(k_B T_R)^2 \pi^2]$ に対して係数が $1/4$ である⁴¹⁻⁴³⁾。

(3) ファセットの形はステップによって作られる1原子層の2次元結晶平衡形に等しい⁴⁶⁾。という三つの性質があることがわかる。これらの三つの普遍性は微斜面自由エネルギー(16)の普遍性、すなわち、ステップの粗視的紐描像の普遍性、さらにいえば、転送行列の自由フェ

ルミオン表記 (20) 式の普遍性と同値である。このことは、実験的に平衡形に対する三つの普遍性が確かめられれば、自由フェルミオン描像によって微斜面の種々の性質 (たとえば、面のゆらぎ、テラス幅の分布といった性質) を普遍的に調べることができることを意味する。このように、平衡形と結晶表面自身の性質の間に密接な関係があることがわかる。

4. ステップ張力に対するランダムウォーク法

前節までにおいて明らかにされたように、3次元結晶平衡形のファセット形とファセット端近傍の曲面の形がステップ張力のみにより決まる。ある意味では、平衡形の本質的部分がステップの性質で決まっていることになる。この節ではステップ張力、特にその異方性を精度よく求めるランダムウォークの方法について述べる⁵⁰⁻⁵³⁾。

ラフニング温度より十分低い温度ならば2次元格子気体モデルでの1次元界面をステップとみなしてよい。ステップのジグザグした形を、双対格子上のランダムウォーカーの軌跡とみなす (図4, 5)。

双対格子点 O を出発した点 P を終点とするランダムウォークを考える。いま、各1歩ごとに $e^{-\beta \Delta E}$ (ΔE : ステップ形成エネルギー) の統計的重率がつき、 N 歩で P 点に到達するランダムウォーク全体にわたる統計的重率の総和を $Q_N(P|O)$ と書くことにする。 N 歩で P 点に到達するためには、 $(N-1)$ 歩目で P 点の最近接 (双対) 格子点に到達していなければならない。よってつぎの形の漸化式が成立する:

$$Q_{N+1}(P|O) = \sum_{\delta} A(P|P+\delta) Q_N(P+\delta|O). \quad (29)$$

ここで A はランダムウォークを特徴づける接続行列であって、行列要素 $A(P|Q)$ は相対座標のみの関数である ($A(P|Q) = A(P-Q)$)。 (5) 式は行列形式で $Q_{N+1} = A Q_N$ と簡単に表現できる。初期条件 $Q_0(P|Q) = \delta_{PQ}$ を考慮すると、ランダムウォークの分配関数は次式のように格子グリーン関数 G で与えられる:

$$G = \sum_{N=0}^{\infty} Q_N = \sum_{N=0}^{\infty} A^N \\ = (1-A)^{-1}. \quad (30)$$

ここで問題となるのは、この式の右辺には、多重ループなどのステップとしては意味のない状態の寄与まで入ってしまっていることである。しかしながら、ランダムウォークの各「曲がりかど」にその角度 ϕ に応じた余分な虚数重率 $e^{i\phi/2}$ をかけることにより、このような物理的に意味のない状態の寄与を相殺することができる。その意味で、このランダムウォークに基づく計算法を imaginary path weight 法 (IPW 法) と呼ぶ。

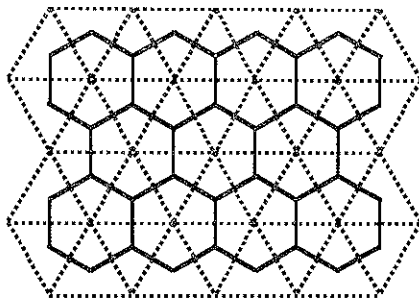


図4 実格子 (実線) と双対格子 (破線) の例

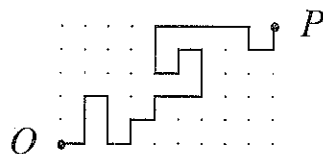


図5 ジグザグとしたステップ形状の例

ステップ張力を計算するには Q の長距離極限での漸近形を求める必要がある。ランダムウォークを決定する接続行列 $A(r)$ のフーリエ成分からなる行列を $\hat{A}(k)$ とする。 D 関数を

$$D(k) = \det[1 - \hat{A}(k)], \quad (31)$$

と定義する。ステップが平均として走る方向 ($= \overrightarrow{OP}$) と結晶軸とのなす角を θ で表わし、ステップ張力を $\gamma(\theta)$ で表わす。ステップ長さ $R = |\overrightarrow{OP}| \rightarrow \infty$ の極限で、

$$Q = \exp(-\gamma(\theta)R/k_B T) \\ = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk_x dk_y \frac{e^{ikR}}{D(k)} \quad (32)$$

となる。右辺の積分を純虚数の鞍点 $\omega = (\omega_x, \omega_y)$ で評価すると、

$$D(i\omega) = 0, \quad (33a)$$

$$\frac{\partial D(i\omega)}{\partial \omega_y} \bigg/ \frac{\partial D(i\omega)}{\partial \omega_x} = \tan \theta, \quad (33b)$$

$$\gamma(\theta, T) = k_B T (\omega_x \cos \theta + \omega_y \sin \theta), \quad (33c)$$

という方程式を得る。さらに、平衡形の熱力学から、

$$\omega_x = \lambda y / k_B T, \quad \omega_y = \lambda x / k_B T, \quad (34)$$

が得られる。 x, y は2次元平衡形を記述する座標成分である。(33a) と (34) 式から2次元平衡形 (= ファセット形: 前節の性質 (3)) を直接得ることができる。

この方法の利点は、単純な結晶構造では厳密解⁵⁴⁻⁵⁶⁾を与えるほど精度がよいこと、ランダムウォーカーの遷移行列 ($\hat{A}(k)$) さえ決めればすべて計算されるという単純な理論構造をしているので、複雑な結晶構造をもつ物質に対して近似モデルをつくりやすいことである。GaAs のような立方晶 ZnS 構造結晶にこの方法を適用したと

ころ、平衡形の温度変化および環境蒸気分圧依存性が得られた⁵³⁾。また、ステップ張力がゼロになる温度から (111)_A 面および (111)_B 面の近似的ラフニング温度が蒸気分圧依存性をもつことも得られている。

5. おわりに

本稿では結晶表面の熱力学的性質と結晶平衡形の問題について、特にステップの関与する現象を中心に、最近のわれわれの理論的研究に基づいて解説を行った。少なくとも短距離相互作用系の場合については、理論的にはかなり確かなことがいえるような状況になってきている。一方、実験的にはむしろ今後に期待される。たとえば、ラフニング相転移という現象自体はかなり古くからある話題であるが、その実験的検証は比較的最近になってからであり、それもあまり直接的でないものが多い。3節で述べた、ファセット端での結晶形の臨界現象 (GMPT 型ふるまい) も、理論的には確立されているが、実験は数少ない。その中には、否定的な結論のものがあり、その理論と実験の不一致の原因については諸説あるものの、確定的でない。また、ステップ張力を異方性まで含めて精密に観測した例はない。STM や AFM など、結晶表面をミクロスケールで観測する技術がこれらの問題の解明に役立つだけでなく、表面・界面における新しい現象の発見にもつながるものと期待している。

謝 辞

この研究は文部省科学研究費 (No. 02740177, No. 03740202, No. 04740213, 重点領域研究「原子レベルでの結晶成長機構」No. 03243218, 04227228) の援助を受けてなされたものであることを記し、謝意を表する。

文 献

- 1) G. Wulff: *Z. Kristallogr. Miner.* **34**, 449 (1901).
- 2) M. von Laue: *Z. Kristallogr. Miner.* **105**, 124 (1944).
- 3) S. Toshev: "Crystal Growth, An Introduction", ed. by P. Hartman (North-Holland, 1973) p. 328.
- 4) 大川章哉: "結晶成長" (応用物理学選書 2, 裳華房, 1977).
- 5) W.K. Burton, N. Cabrera and F.C. Frank: *Philos. Trans. R. Soc. London* **A 243**, 299 (1951).
- 6) H. Müller-Krumbhaar, T.W. Burkhardt and D.M. Kroll: *J. Cryst. Growth* **38**, 13 (1977).
- 7) Y. Enomoto, K. Kawasaki, T. Ohta and S. Ohta: *Phys. Lett.* **107 A**, 319 (1985).
- 8) M. Komabayashi: *J. de Recherches Atmospheriques* **6**, 307 (1972).
- 9) C. Herring: *Phys. Rev.* **82**, 87 (1951).
- 10) L.D. Landau and E.M. Lifshitz: *Statistical Physics* (2nd edition, Oxford Pergamon, 1968).
- 11) N. Cabrera: *Surf. Sci.* **2**, 320 (1964).
- 12) J.K. Mackenzie, A.J.W. Moore and J.F. Nicholas: *J. Chem. Phys. Solids* **23**, 185 (1962).
- 13) A.F. Andreev: *Zh. Eksp. Theor. Fiz.* **80**, 2042 (1981) [*Sov. Phys. JETP* **53**, 1063, 1982].
- 14) R. Kern, G. Le Ley and J.J. Métois: "Current Topics in Materials Science" ed. E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1979) Vol. 3, p. 135.
- 15) J.D. Weeks: "Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems" ed. T. Riste (Plenum, New York, 1980) p. 293.
- 16) Y. Saito and H. Müller-Krumbhaar: "Application of the Monte-Carlo Method in Statistical Physics" ed. K. Binder (Springer, Berlin, 1984) p. 223.
- 17) H. van Beijeren: *Phys. Rev. Lett.* **38**, 993 (1977).
- 18) C. Jayaprakash, W.F. Saam and S. Teitel: *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2017 (1983).
- 19) C. Rottman and M. Wortis: *Phys. Rep.* **103**, 59 (1984).
- 20) C. Rottman and M. Wortis: *Phys. Rev. B* **29**, Chem. 328 (1984).
- 21) E.E. Gruber and W.W. Mullins: *J. Phys. Solids* **28**, 6549 (1967).
- 22) V.L. Pokrovsky and A.L. Talapov: *Phys. Rev. Lett.* **42**, 65 (1979) [*Sov. Phys. JETP* **51**, 134 (1980)].
- 23) C. Rottman, M. Wortis, J.C. Heyraud and J. Métois: *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1009 (1984).
- 24) C. Jayaprakash and W.F. Saam: *Phys. Rev. B* **30**, 3916 (1984).
- 25) C. Jayaprakash, C. Rottman and W.F. Saam: *Phys. Rev. B* **30**, 6549 (1984).
- 26) T. Ohachi and I. Taniguchi: *J. Crystal Growth* **65**, 84 (1983).
- 27) A. V. Babkin, K. O. Keshishev, D. B. Kopeliovich and A. Ya. Parshin: *JETP Lett.* **39**, 633 (1984).
- 28) P.E. Wolf, G.F. Gallet, S. Balibar, E. Rolley and P. Nozières: *J. Phys. (Paris)* **46**, 1987 (1985).
- 29) J. Saénz and K. García: *Surf. Sci.* **155**, 24 (1985).
- 30) H.J. Schulz: *J. Phys. (Paris)* **46**, 257 (1985).
- 31) Y. Akutsu and N. Akutsu: *J. Phys. A* **19**, 2813 (1986).
- 32) P. Nozières and F. Gallet: *J. Phys. (Paris)* **48**, 353 (1987).
- 33) N. Akutsu and Y. Akutsu: *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 1443 (1987).
- 34) J.J. Métois and J.C. Heyraud: *Surf. Sci.* **180**, 647 (1987).
- 35) T. Yamamoto and T. Izuyama: *J. Phys. Soc.*

- Jpn. **56**, 632 (1987).
- 36) G.F. Gallet, P. Nozières, S. Balibar and E. Rolley: *Europhys. Lett.* **2**, 701 (1986).
- 37) J.C. Heyraud and J.J. Métois: *Surf. Sci.* **177**, 213 (1986).
- 38) Y. Carmi, S. Lipson and E. Polturak: *Phys. Rev.* **B 36**, 1894 (1987).
- 39) T. Ohachi and I. Taniguchi: "Morphology and Growth Unit of Crystals", edited by I. Sunagawa (Terra Scientific Publishing, Tokyo, 1988) p. 185.
- 40) A. Ya. Parshin, J.J. Saénz and N. García: *J. Phys.* **C 21**, L305 (1988).
- 41) T. Yamamoto, Y. Akutsu and N. Akutsu: *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 453 (1988).
- 42) Y. Akutsu, N. Akutsu and T. Yamamoto: *Phys. Rev. Lett.* **61**, 424 (1988).
- 43) T. Yamamoto, Y. Akutsu and N. Akutsu: *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 3531 (1989).
- 44) T. Yamamoto, N. Akutsu and Y. Akutsu: *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 3831 (1990).
- 45) T. Yamamoto, N. Akutsu and Y. Akutsu: *J. Phys. Soc. Jpn.* **60** 3600 (1991).
- 46) N. Akutsu and Y. Akutsu: *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 2248 (1987). M, Uwaha: unpublished.
- 47) J.B. Kogut: *Rev. Mod. Phys.* **48**, 659 (1979).
- 48) P.G. de Gennes: *J. Chem. Phys.* **48**, 2257 (1968).
- 49) T. Izuyama and Y. Akutsu: *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 50 (1982).
- 50) M. Holzer: *Phys. Rev. Lett.* **64**, 653 (1990). *Phys. Rev.* **B 42**, 10570 (1990).
- 51) Y. Akutsu and N. Akutsu: *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1189 (1990).
- 52) N. Akutsu and Y. Akutsu: *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 3041 (1990).
- 53) N. Akutsu: *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 477 (1992).
- 54) C. Rottman and M. Wortis: *Phys. Rev.* **B 24**, 6274 (1981).
- 55) J.E. Avron, H. van Beijeren, L.S. Schulman and R.K.P. Zia: *J. Phys.* **A 15**, L81 (1982).
- 56) R.K.P. Zia: *J. Stat. Phys.* **45**, 801 (1986).