

UDC 548. 52

線形ファセット近傍の形態的微小構造

Morphological Micro-Structure in the Vicinity of the Linear Facet

本間禎一*・中島紘一郎*・片 英周*・田中彰博*

Teiichi HOMMA・Koichiro NAKAJIMA Yung-gu PYUN・Akihiro TANAKA

1. ま え が き

初めに平滑であった結晶表面が、いわゆる“山と谷”(“a hill and valley”)構造をつくるファセット化現象 (faceting phenomenon) は、原子の輸送速度が大きくなる高温において、しばしば観察される。表面のこのような形態変化は仕事関数、触媒活性、酸化速度などの表面特性に影響を及ぼすので、与えられた表面の形態的安定性を判定するために、ファセットの形成機構と安定性について知ることが必要となる。ファセットについては古くから多くの研究がなされてきたにもかかわらず、形成機構および速度論について不明の点が残されている。

たとえば、形成機構については“表面エネルギー仮説”と“蒸発仮説”が提唱されており、それぞれの説を支持する実験事実が見出されている。しかし、現在では、ほとんど“表面エネルギー仮説”による説明が大勢を占めており、比較的最近、蒸発によって結果を解釈した報告¹⁾が出されているが、ファセット形成の本質的な部分は、“表面エネルギー仮説”で説明できると筆者らは考えている。この立場から、ファセット形成における質量移動の機構をより定量的に知る目的で研究を進めており、その過程で、線形ファセット近傍の形態的微小構造を最近見出したので報告する。

2. ファセットの観察

高温でファセットを形成させる場合の質量移動の機構として、(1)体拡散、(2)表面拡散、(3)蒸発-凝縮、(4)正味の蒸発が考えられる。平衡状態で起こるものは(1)-(3)であって、したがって、正味の蒸発が無視できる条件でファセットを形成させることにして、次の実験条件を選択した。

黒鉛(原子炉等級純度)の小型容器の中に密閉、加熱温度は960°C、系内真空度は $\sim 1 \times 10^{-5}$ Torr。加熱時間は15hr。試料は、銅単結晶(純度99.99% Cu)を用い、初期の試料面の結晶学的方位は、(001)面の[110]から約10°ずれていた。したがって、低指数面(001)を含むファセットの形成が期待されていた。試料形状

は $5 \times 5 \times 3 \text{mm}^3$ であった。

加熱後、取り出した試料表面には肉眼でも判別できるほどに発達したファセットが試料の[110]方位に平行に試料表面の端から端まで貫通して観察された。図1は、その光学顕微鏡写真であり、同図aには試料の初期方位を記入したステレオ投影図も示してある。試料表面には、熱腐食孔と思われるものが見られた。これは恐らく、結晶作成時に導入された結晶不完全部が関係しているのであろう。いくつかのファセットの端部は、この熱腐食孔に一致している。図1bは拡大した写真であり、一つのファセットに対応する干渉顕微鏡写真を同図cに示した。干渉模様は典型的な“山と谷”構造を意味しており、走査電子顕微鏡観察においても、

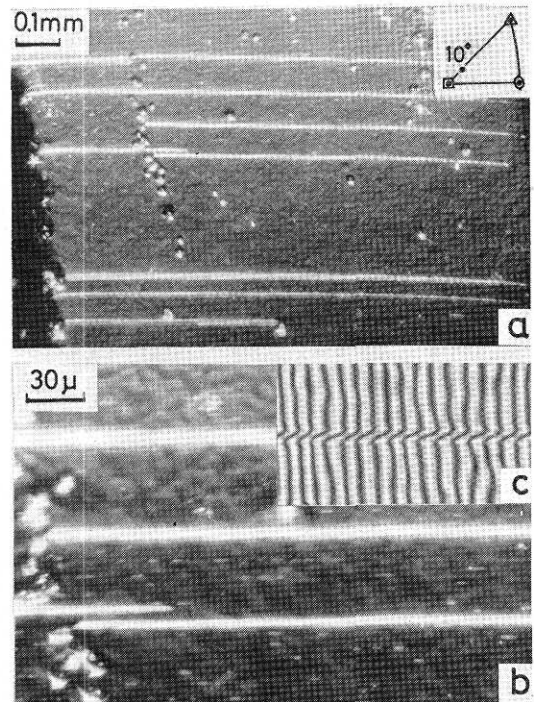


図1 960°Cで15hr、真空中($\sim 10^{-5}$ Tor)において正味の蒸発を制御して成長させたファセット。試料は銅単結晶。試料面の方位をステレオ投影図上に示してある。a, bは光学顕微鏡写真, cは干渉顕微鏡写真

*東京大学生産技術研究所 第1部

その吸収電流変化から“山と谷”構造の存在が示唆された。大きく発達したファセットの間に細かなファセットが認められるが、それらも大きなファセットに平行であり、光学顕微鏡写真上ではそれ以上の微細部については不明である。発達したファセットの間の表面には、不規則な凹凸が見られるが、これを反映して、干渉模様にも乱れが認められる。

表面の更に細部を調査するために電子顕微鏡レプリカ観察を行った。図2はレプリカ写真の一例であるが、光学顕微鏡写真では見られなかった微細ファセットが認められる。興味あることには、これらの微細ファセットが、発達したファセットに対して直交する方向に成長しており、一部には線形ファセットと異なる形状をとっているものも見られることである。また、大きなファセットに隣接して、ファセット構造が認められない領域が存在している。この領域はファセット軸(ファセットの長さ方向、この試料では $[1\bar{1}0]$)に平行であり、同図の黒い帯状の部分(図4では白い線状部分)は低指数面(001)ファセットであるので、隣接する領域は複雑指数面から成る曲面部であると思われる。黒い帯状部分の幅に対する隣接領域の幅の比が、ファセットによって一定していないことは、ファセット形

状(ファセットのプロフィール)が相違していることを示唆している。たとえば、図2aの、黒い帯状部分の幅の狭い方に対する隣接領域(両側に白く帯状に見える)の幅は、黒い部分のおよそ半分であるが、一方、その左側の黒い帯状部分が広い方の隣接領域の幅は、黒い部分のおよそ $1/6$ である。相違は別の点でも認められる。幅の広いファセットの場合に、隣接する領域は、微細ファセットに連結しているが、その構造が両側に相違している。これに対して、幅の狭いファセットの場合には、両側が同じように $[110]$ 方向に平行な微細線形ファセットに連結している。

大きなファセットの間の、光学顕微鏡写真で認められた細かな線状は、レプリカ写真にも認められる。レプリカ写真上から見ると、大きなファセットに平行な細かなファセットは、あたかも、直交する $[110]$ 微細ファセットのためにその成長を阻止されたようである。あるいは、初めに成長したファセットが、 $[110]$ 微細ファセット成長を伴う表面再配列によって消滅したとも考えられる。

3. 考察とまとめ

これらの観察結果を、線形ファセット成長の理論¹から考察しよう。

Mullinsは、蒸発一凝縮および表面拡散が個別に作用するときの線形ファセットの成長に対して、そのプロフィールと成長時間則を求めた。それによれば、図3に模式的に示したファセットプロフィールの時間による変化は、表面拡散が支配的である場合には、ファセット面上の表面拡散係数 D_s と複雑指数面上の表面拡散係数 D_c の比に依存し、その成長時間則が時間 t の $1/4$ 乗則に従うことが示され、一方、蒸発一凝縮が支配的である場合には t の $1/2$ 乗則に従うことが示される。図1に示したファセットの成長条件は、正味の蒸発を制御した成長条件であり蒸発一凝縮の平衡関係が成立していることが期待できるので、蒸発一凝縮が支配的である場合の理論と照合してみよう。

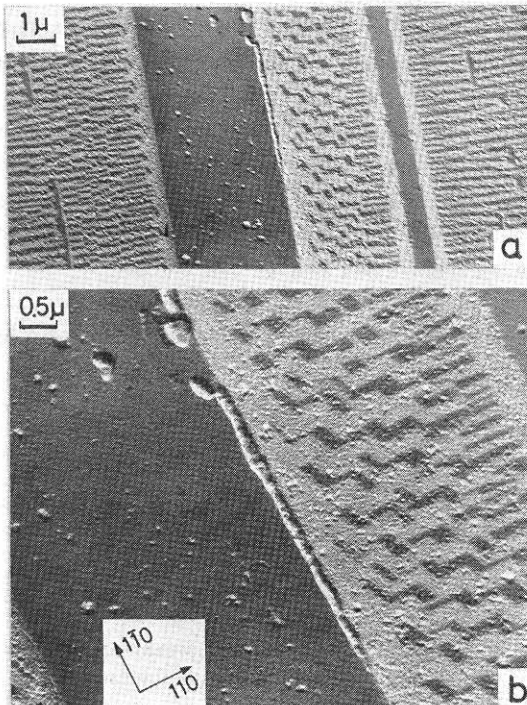


図2 電子顕微鏡レプリカ写真。黒い帯状部分は低指数のファセット面。ファセット軸はFCC構造の稠密方位 $[1\bar{1}0]$ に平行している。

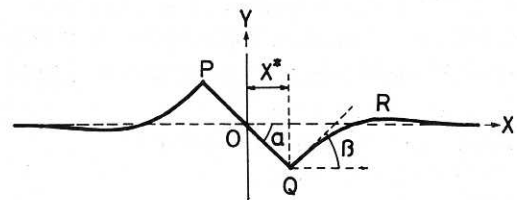


図3 線形ファセットの断面プロフィールの模式図(Mullinsによる)。

理論によれば、図3のQ点(低指数ファセット面と複雑指数面との接合点)の時間による変化は次式で表わされる。

$$X^* = w2(At)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$Y^* = -nw2(At)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

ここに、 w は次の関係をもつ*

$$\frac{m}{n} = w \frac{\operatorname{erfc}(w)}{\operatorname{ierfc}(w)} \quad (2)$$

$$m \equiv \tan \beta \quad (\beta > 0)$$

$$n \equiv -\tan \alpha \quad (\alpha > 0)$$

また、 A は次のように示される。

$$A = \frac{P_0 \Omega^2 \gamma_s}{(2\pi M)(KT)} \quad (3)$$

P_0 は平衡蒸気圧(ここでは銅の960°Cでの蒸気圧)、 Ω は原子容、 γ_s は表面自由エネルギー、 M は蒸気の重さ(銅原子の重さ)、 K はボルツマン定数、 T は温度である。

低指数ファセット面に対する α はここでは10°として、 β は図2を参考として10~30°と仮定すると m/n として1~3の値となり、 w は0.5~1となる(Mullinsの論文に(2)式の関係を $w-m/n$ グラフで示しており、それを参照した)。この w の値と(3)式の A の値を、以下の数値を用いて求め、(1)式に代入して x^* を求めた。

P_0 は平衡蒸気圧 10^{-5} Torr³⁾から、 1.3×10^{-2} dyne \cdot cm⁻²とした。 Ω は、原子量64と密度8.9gcm⁻³から、 1.2×10^{-23} cm³、 γ_s は1成分系なので表面張力の測定値(960°C)として⁴⁾、 1680 erg \cdot cm⁻²を、 M は 1.1×10^{-23} gの値とした。計算結果は $A = 5.4 \times 10^{-15}$ と求まった。これから、

$$x^* = 0.2 \mu m \quad (w = 0.5)$$

$$x^* = 0.4 \mu m \quad (w = 1.0)$$

ただし、 $t = 5.4 \times 10^4$ secとした。

図2のファセット幅と比較すると、幅の狭い方とはほぼ一致しているが、広い方とは一致していない。同一条件(温度、蒸気圧、時間が同じ)にもかかわらず、幅に相違があるのは、質量移動に差異があったことを示唆しており、この温度(960°C、すなわち $T/T_m = 0.91$ 、 T_m は融点)はwynblattら⁵⁾が指摘した、空孔拡散支配からadatom拡散支配へ移る0.75より大きな値なのでadatomによる表面拡散の寄与も期待す

ることができる。この場合には(1)式の代わりに次式となる。

$$x^* = w(Bt)^{\frac{1}{4}} \quad (4)$$

ここに

$$B = \frac{D_c \Omega^2 \nu \gamma_c}{KT} \quad (5)$$

w と m/n は(2)式と異なり、 $d = D_s/D_c$ をパラメーターとしても変化する。 D_s は低指数ファセット面上での表面拡散係数、 D_c は複雑指数面上の表面拡散係数、 γ_c は複雑指数面の表面自由エネルギー、 ν は単位面積当りのadatom濃度である。図2に示されているように、幅の広いファセットの近傍の微細ファセット構造が、幅の狭いファセット近傍のそれと異なっており、このことから、 D_c と γ_c がそれぞれ異なる値をとることが期待される。この点の考察は別に報告する。

ここで、指摘しておきたいことは、図1のファセットは $\sim 10^{-6}$ Torrの酸素中で形成された点であり、一般に適当なガス圧中でファセットが成長するので、表面には気体分子(殆どは原子状に解離しているであろう)が存在して、これがadatom濃度と表面拡散係数に影響する。したがって、計算した A の値を用いて x^* を求めた際に使用した表面自由エネルギーの値の妥当性について検討を要する。

これに関連して、新居ら⁶⁾は銀と α 鉄の表面拡散係数に及ぼす酸素吸着の影響について興味ある結果を最近、得ている。吸着によって、表面エネルギーが変化すると共に形態的の微細構造も変化して、これが表面のレッヂ密度とキルク密度とを変化させるので、表面エネルギーとか表面拡散係数の測定に際しては、表面吸着原子の種類と濃度(および存在状態)と、表面の形態的の微細構造に関する情報が必要である。

おわりにあたり、本報告に用いた干渉顕微鏡写真の撮影に協力を頂いた本所、第1部・小瀬研究室の久保田敏弘助手に感謝致します。(1976年4月14日受理)

参考文献

- 1) H. M. Kennett, A. E. Lee and J. M. Wilson: Proc. Roy. Soc., London, A331(1972) 429
- 2) W. W. Mullins: Phil. Mag., 6(1961) 1313
- 3) W. Espe: Materials of High Vacuum Technology, I, Pergamon Press(1966) 274
- 4) A. L. Pranatis, G. M. Pound: J. Metals, 7(1955) 664
- 5) P. Wyndlatt and N. A. Gjostein: Surface Science, 12(1968) 109
- 6) 吉原一祐, 新居和嘉: 日本金属学会第78回大会講演概要(1976. 4) 98

* ierfcは積分誤差関数で、次のように定義される

$$\operatorname{ierfc}(w) = \int_w^\infty \operatorname{erfc}(s) ds$$

ここに

$$\operatorname{erfc}(s) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_s^\infty \exp(-\epsilon^2) d\epsilon$$