

- 9) K. Kawasaki and T. Ohta, Proceedings of a Conference on Nonlinear Fluid Behavior, Boulder, June (1982) (Physica A, to be published).
- 10) S. M. Allen and J. W. Cahn, Acta Metall. 27 1085 (1979).
- 11) K. Kawasaki and T. Ohta, Prog. Theor. Phys. 67 147 (1982).
- 12) R. Bausch, V. Dohm, H. K. Janssen and R. K. P. Zia, Phys. Rev. Letters, 47 1837 (1981).
- 13) T. Ohta, D. Jasnow and K. Kawasaki, Phys. Rev. Letters, 49 1223 (1982).
- 14) K. Kawasaki, M. C. Yalabik and J. D. Gunton, Phys. Rev. B17 455 (1978).

コ メ ン ト

九大・理 川 崎 恭 治

太田氏の報告の末尾にかかっている一次元的な系でのキンク集団の Kinetics について話した。内容は「集団生物学」研究会で話したものと同内容で、そちらの方の私の研究会報告を見ていただきたい。

結 晶 成 長 の 理 論

名大・工 本 間 重 雄

§1 序

結晶成長の機構は次の二種に大別出来る。¹⁾

(1) 沿面成長 (lateral growth);

この場合、結晶は常に一層ずつ成長し、従って、界面は滑らかである。気相からの固相の成長がこの場合にあたる。

(2) 付着成長 (adhesive growth);

界面が何層にもわたっており、境界面が定かではない。これは液体の固化過程に多くみられる。液相、中間相、固相から系が形成されている。

以下では (2) の機構について議論する。前述した様に、この場合、系は三相より成ると考えて良いから、各相を統一的に記述するパラメーターが必要となる。このために、Temkin によって導入された格子模型を援用し、これを基にして、議論を展開させる。

次節では、Temkin による格子模型を述べ、この自由エネルギーの表式を求める。§3では、前節で求めた自由エネルギーの表現を連続体化し、固液平衡状態での界面の様子を求め

る。§4 では系の温度を融点以下にすることによる結晶成長の様子（成長速度）を求める。

§2 格子模型³⁾⁴⁾

Jackson, Temkin による格子模型は次の如し。^{3), 4)}

(1)系の構成要素（原子）は固体的（solid-like），又は液体的（liquid-like）の二状態を取り得る。

(2) 固，液，中間の各相共に固相の格子構造を取るものとし，ただ，その格子点上の原子の状態，固・液・中間を区別する。固相では solid-like に，液相では liquid-like に，中間相ではこの二状態が混合している。■で solid-like を，□で liquid-like を表わせば，系は図-1 の様に書けるだろう。ここでは n で層を区別している。

各層が N 個の格子点を含み，この中で N_n 個が第 n 層の solid-like atom の数とすれば $c_n = N_n/N$ が固化の度合を示す。これを各相を記述するパラメーターとする。

$$c_n = N_n/N, \quad c_{-\infty} = 1, \quad c_{\infty} = 0, \quad (1)$$

更に次の条件を課しておく。

$$c_n > c_{n+1}, \quad (\text{overhang の禁止}). \quad (2)$$

$\{c_n\}$ を用いて，層間，層内のエネルギーを求めると次の様になる。（図-2 を参考にせよ。）

$$E_{n+1,n} = \frac{N}{2} [c_{n+1} \epsilon_{11} + (1-c_n) \epsilon_{22} + (c_n - c_{n+1}) \epsilon_{12}], \quad (3)$$

$$E_{n,n} = \frac{N}{2} [4c_n \epsilon_{11} + 4(1-c_n) \epsilon_{22}] + N_{12,n} w, \quad (4)$$

$$E_{n,n-1} = \frac{N}{2} [c_n \epsilon_{11} + (1-c_{n-1}) \epsilon_{22} + (c_{n-1} - c_n) \epsilon_{12}], \quad (5)$$

ここに ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{12} は solid-solid, liquid-liquid, solid-liquid 間の相互作用エネルギー， $N_{12,n}$ は第 n 層中での solid-liquid 対の数， w は

$$w = \epsilon_{12} - \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}), \quad (6)$$

で与えられ，格子構造は simple cubic としておく。系の全エネルギーは

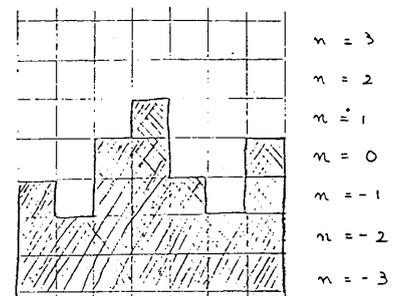


図-1

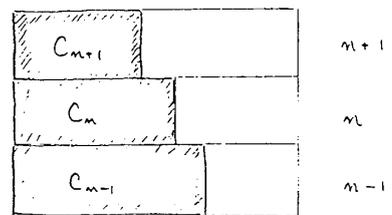


図-2

$$E = \sum_{n=-\infty}^{\infty} (E_{n,n-1} + E_{n,n} + E_{n+1,n}), \quad (7)$$

で与えられる。

系の分配関数は, solid atom, liquid atom に各々 chemical potential $j_1 \propto e^{-\beta\mu_1}$, $j_2 \propto e^{-\beta\mu_2}$ を導入すれば, 与えられた配列 $\{c_n\}$ に対して

$$z(N; c_n; T) = \sum j_1^{N\sum c_n} j_2^{N\sum(1-c_n)} e^{-\beta E}, \quad (8)$$

ここに, 和は, c_n に対して可能な $N_{12,n}$ について, 全ての和を取ることを意味する。

Bragg-Williams 近似を用いると,

$$N_{12,n} = 4N c_n (1 - c_n) \quad (9)$$

これを (8) に代入し, 系の自由エネルギーを求めると, このうちで $\{c_n\}$ に依存する部分は,

$$\begin{aligned} \Delta F_s / N k_B T = & \beta \left(\sum_{n=-\infty}^0 (1 - c_n) - \sum_{n=1}^{\infty} c_n \right) + r \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n (1 - c_n) \\ & + \sum_{n=-\infty}^{\infty} (c_n - c_{n+1}) \log (c_n - c_{n+1}), \end{aligned} \quad (10)$$

$$\text{ここに } \beta \equiv (k_B T)^{-1} (\mu_2 - \mu_1), \quad r \equiv (k_B T)^{-1} 4w \quad (11)$$

ここで次の変数変換をする。

$$c_n = \frac{1}{2} (1 + \sigma_n) \quad (12)$$

$$\sigma_{-\infty} = 1, \quad \sigma_{\infty} = -1,$$

これにより ΔF_s は

$$\begin{aligned} f \equiv \Delta F_s / N k_B T \\ = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[-\frac{\beta}{2} \sigma_n + \frac{r}{4} (1 - \sigma_n^2) + \frac{1}{2} (\sigma_n - \sigma_{n+1}) \ln (\sigma_n - \sigma_{n+1}) \right], \end{aligned} \quad (13)$$

これで, 自由エネルギーの表式が求まった。

§3 平衡状態⁵⁾

離散変数 n の代りに連続変数 z を用い, (13) を書き直す。Poisson 和の公式により²⁾

本間重雄

$$f = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} y(z) dz + \frac{2\sqrt{2\pi}}{a} \sum_{s=1}^{\infty} Y\left(\frac{2\pi s}{a}\right) \\ = f_0 + f' \quad (14)$$

ここに

$$Y\left(\frac{2\pi s}{a}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dz y(z) \cos\left(\frac{2\pi s z}{a}\right), \quad (15)$$

$$y(z) \simeq -\frac{\beta}{2} \sigma(z) + \frac{r}{4} (1 - \sigma(z)^2) - \frac{a}{2} \frac{d\sigma}{dz} \ln\left(-\frac{a}{2} \frac{d\sigma}{dz}\right), \quad (16)$$

(14)で f_0 は連続体近似をしたものであり, f' は, 格子構造 (周期構造) により生じたものである。ここに a は格子間隔。 $T = T_m =$ 融点では固・液両相の chemical potential は等しいから, $\mu_2 = \mu_1, \rightarrow \beta = 0$ 。この時の固・液界面は $\delta f / \delta \sigma(z) = 0$ からきまる。

第0近似として, $\delta f_0 / \delta \sigma(z) = 0$ を用いると

$$-\frac{r}{2} \sigma + \frac{a}{2} \frac{d}{dz} \log\left(-\frac{a}{2} \frac{d\sigma}{dz}\right) = 0, \quad (17)$$

境界条件は $z = \pm\infty$ で $\sigma(z) = \mp 1, \frac{d\sigma}{dz} = 0$ 。

(17) は exact に解けて

$$\sigma_0(z) = -\tanh \frac{r}{2a} (z - \delta), \quad (18)$$

δ は任意常数。(18)より, $d \equiv 4a/r$ が中間層の厚さであり, 界面の拡散度を表わしている。(18)を(14)に代入すると, 第1項から, 連続体近似での表面エネルギーが求まり, 第2項は, これへの周期構造の補正を与える。

$\delta = 0$ で f は極大となり $\delta = a/2$ で極小となるが, これは, 第2項 f' の効果である。

この極大と極小との差 Δf が界面が丁度一層分だけ前進する (つまり固化する) のに要する励起エネルギーに相当している。

§4 結晶成長⁵⁾

系の温度 T を $T < T_m$ にすれば, $\mu_2 - \mu_1 > 0$ となり, 固化が始まり, 結晶が成長する。

$\sigma = \sigma(z, t)$ の時間発展を記述する式として, 次の TDGL 方程式を用いることにする。

$$\dot{\sigma}(z, t) = -\frac{\delta f}{\delta \sigma} \quad (19)$$

f として f_0 を用いると, $a = 1$ とおいて

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \beta + r\sigma - \frac{\partial}{\partial z} \log \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial \sigma}{\partial z} \right) \quad (20)$$

(20)を解くために変換 $\xi = z - ct$ により, 動座標 ξ に移る。(20)は

$$\frac{d}{d\xi} \log \left(-\frac{1}{2} \frac{d\sigma}{d\xi} \right) - c \frac{d\sigma}{d\xi} - r\sigma - \beta = 0 \quad (21)$$

(4.I) β が小さい, つまり系が融点直下にある場合。 $\sigma(\xi)$ を次の様に求めてみる。⁸⁾

$$\sigma(\xi) = \sigma_0(\xi) + \psi(\xi) \quad (22)$$

ここに

$$\sigma_0(\xi) = -\tanh \frac{r}{2}(z - ct) \quad (23)$$

$\psi(\xi)$ は $\sigma_0(\xi)$ からの微小なずれである。

c も ψ も β の order としてよいから, (22)を(21)に代入し, $\psi(\xi)$ について linear な式を求めると

$$\frac{d^2 \psi}{d\xi^2} - r\sigma_0 \frac{d\psi}{d\xi} + \frac{r^2}{2}(1 - \sigma_0^2) \psi = \frac{r}{2}(1 - \sigma_0^2) \left\{ \frac{cr}{2}(1 - \sigma_0^2) - \beta \right\}. \quad (24)$$

ここで変数を ξ から σ_0 へと, (23)を用いて変換する。これにより, (24)は

$$\frac{r}{2}(1 - \sigma_0^2) \frac{d^2 \psi}{d\sigma_0^2} + r\psi = \frac{cr}{2}(1 - \sigma_0^2) - \beta. \quad (25)$$

$\sigma_0 \approx 0$ 近傍の様子を調べればよいから, これを(25)に用いると

$$\frac{d^2 \psi}{d\sigma_0^2} + 2\psi = c - \frac{2\beta}{r} \quad (26)$$

ψ は $\sigma_0(\xi)$ からのずれだから $\langle \psi \rangle = 0$ が必要である。このためには(26)の右辺 = 0であればよい。これより^{5),7)}

$$c = \frac{2\beta}{r} > 0 \quad (27)$$

これが結晶(固相)の成長速度になっている。

(4.II) 任意の β に対する解, $\sigma(z, t)$ 。

このときの境界条件は時刻 t が経過すると任意の z に対して, $\sigma = 1$ となることである。

本間重雄

(21)を直接解いてみる。両辺を ξ で微分すると、

$$\frac{d^2}{d\xi^2} \log \rho + c \frac{d\rho}{d\xi} + r\rho = 0, \quad (28)$$

ここに

$$\rho(\xi) \equiv -\frac{d\sigma}{d\xi}. \quad (29)$$

$\rho = \exp(-f(\xi))$ とおいて、(28)に用いると

$$\frac{d^2 f}{d\xi^2} + e^{-f} \left(c \frac{df}{d\xi} - r \right) = 0. \quad (30)$$

これは $f = \frac{r}{c}\xi + \text{const.}$ で満たされる。(29)に代入すると、 $\sigma(\xi)$ としては

$$\sigma(\xi) = \sigma_1 \exp \left\{ -\frac{r}{c}(z - ct) \right\} - \frac{1}{c} - \frac{\beta}{r}. \quad (31)$$

しかし、この解は前述の境界条件をみたさない。又、 β が小さい時に(23)につながらない。従って(31)は任意の β に対して、固相の時間発展をうまく記述してはいない。従って(20)に戻って考える必要があるが、これは、次の課題である。

文 献

- 1) 大川章哉「結晶成長」(裳華房)
- 2) J. W. Cahn; *Acta Metall.* **8** (1960) 554.
- 3) K. A. Jackson; *Liquid Metals and Solidification*, A. S. M. (1958), 174.
- 4) D. E. Temkin; *Crystallization Process*, (Consultant Bureau, New York), 15.
- 5) S. Homma et al.; *J. Phys. Soc. Jpn.* **50** (1981), 2175.
- 6) H. Müller-Krumbhaar; *Phys. Rev. B* **10** (1974), 1308.
- 7) Y. Saito; *Phys. Letters* **54A** (1975), 201.
- 8) L. Landau and Lifshitz; *Phys. Z. Soviet* **8** (1935), 153.