

17. DLA結晶と樹枝状結晶

九大・教養 本庄春雄

(1) はじめに

DLAの研究は、WittenとSanderのsimulation¹⁾に始まり、計算機実験、理論、実験等の盛んな研究がこの数年続いている。我々の立場は、DLAの例として結晶成長（樹枝状結晶）を取り上げ、実際の現象からDLAの理解にせまろうとする立場である。樹枝状結晶が拡散場の造る形態形成の1例であるのはよく知られているが、樹枝状結晶そのものの成長機構が、まだよく理解されていないのが現状である。その事を踏まえつつ、DLA結晶の研究も追及する事で相補的に、双方の理解が深まる事を期待している。

(2) 実験と結果

結晶成長でDLA結晶を成長させるには、結晶自身が本来持っている成長方向の異方性を弱めてやる必要がある。擬2次元的な成長セルの片側にrandomに傷を付け（roughness導入）、この中で試料として succinonitrile ($\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$)を用い融液成長の実験を行う(図1)²⁾。拡散場は温度場であるため、この系は3次元的である。

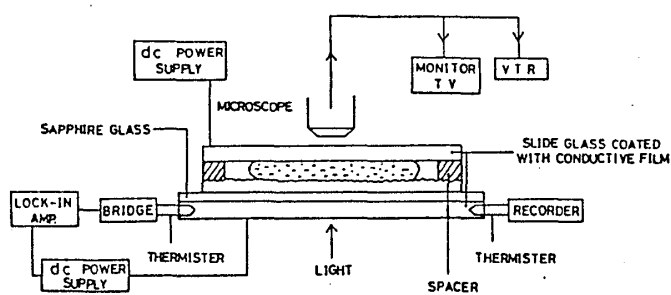


図1

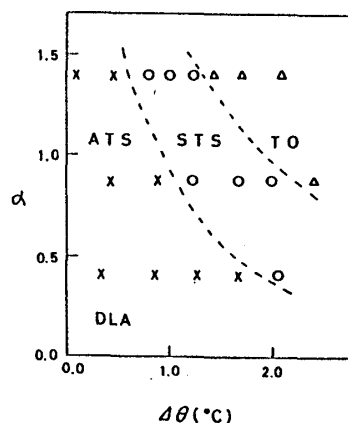


図2

roughness導入の物理的意味は次の様なものである。succinonitrileとセル（ガラス）の熱伝導率がそれぞれ $k_{su} = 5.32 \times 10^{-4} \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$, $k_{sg} = 1.44 \times 10^{-3} \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$ であり、 $k_{sg}/k_{su} \cong 2.7$ より、結晶化に伴う潜熱の逃がす率が、セルの方が大きいので、結晶としては荒れたセルの突出部に進む傾向がある。この効果が結果的に結晶先端に成長方向のゆらぎを与える事になり、成長方向の異方性を弱める事になる。この効果はroughnessの大きさ l (μm) を無限小から大きくしていくに従い大きくなると考えられる。また、この効果はspacerの間隔 d (μm) を狭くすると、成長セルのroughnessが強調させられるので大きくなる。

以上から、成長方向の異方性の強さ α を d/l と定義する。 d が非常に大きい場合や、 l が非常に小さい場合は、roughnessの影響は小さいため、本来の結晶の異方性が現れる。結局、この系の制御パラメータは、この α と過冷却温度 $\Delta\theta (= T_M - T_\infty)$ である。ここで T_M はsuccinonitrileの融点 ($= 54.5^\circ\text{C}$)、 T_∞ は系の設定温度である。 $\alpha - \Delta\theta$ 空間の成長形態の相図を図2に示し、それぞれの成長形態は図3-1~図3-3に示す。

α あるいは $\Delta\theta$ を大きくするに従い $\text{ATS} \rightarrow \text{STS} \rightarrow \text{TO} \rightarrow \text{SPT}$ と形態変化する。図

3-1 は A T S (asymmetric tip-splitting) モードで、結晶先端は不安定で左右に不規則に振動しながら成長する。結果として先端分岐が生じたような形態になり、側枝が左右非対称的に成長する。図 3-2 は S T S (symmetric tip-splitting) モードで、先端分岐が生じた後、分岐した2つの先端が同時に成長するモードが入ってくる。その後2つの先端は、A T S モードで成長し、互いに温度場を介した影響が少なくなると、又、A T S 成長を行う。図 3-3 は T O (tip-oscillating) モードであり、先端分岐は生じなくなる。先端は不規則に左右に振動し、この振動が原因となり側枝を形成する。T O モードの上の領域には普通観察される、先端が安定な放物界面の樹枝状結晶相があると思われる。これを stable parabolic tip (S P T) モードと呼ぶ。

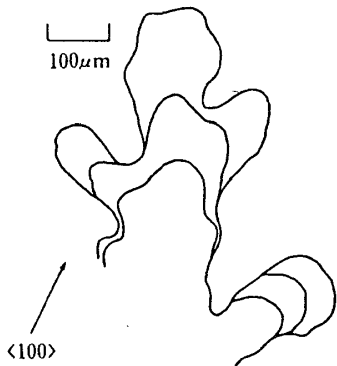


図 3-1

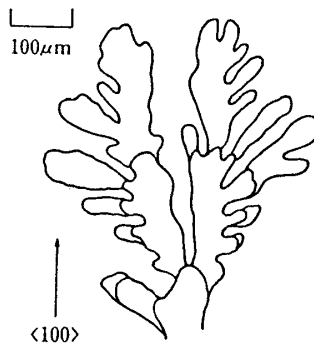


図 3-2

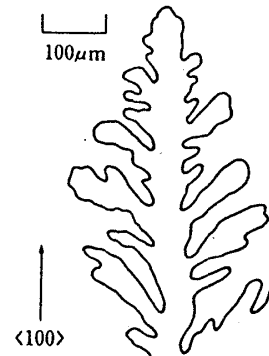


図 3-3

(3) Discussion

roughnessを導入する事により、いくつかの成長様式が観察されたが、ここで、実際の成長時の状況、及びその物理的意味を考える事にする。このとき、roughness ($l \mu m$) と、結晶の大きさ (先端の幅 $L \mu m$) を比較する事にし、実際の物理量としては界面温度を考える。

まず A T S モードに関しては、成長時の状況は図 4-1 の様になっているであろう ($L \gg l$)。即ち、結晶界面には絶えず先端曲率直径 ($\sim L$) よりも小さなサイズの熱拡散係数の揺らぎが与えられ、結晶界面は不安定化しやすい状況にある。このときの物理的意味は次の様に考えられる。樹枝状結晶成長の理論³⁾によれば、結晶界面の境界条件としての界面温度は界面曲率を考慮した温度になっている (Gibbs-Thomson の境界条件)。このとき、もしも界面温度が曲率に依存しない一定の温度 (融点 T_m) という境界条件を与えるなら、全ての放物界面形態を解にもち (Ivantsov 解)、それらは不安定である。以上の理論的結果を考慮す

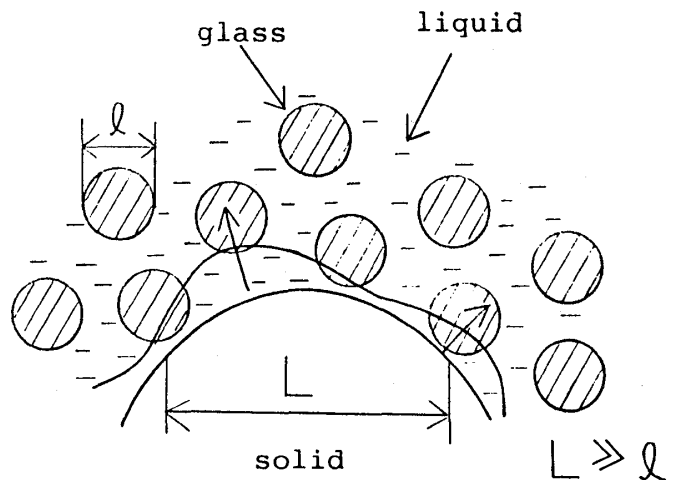


図 4-1

研究会報告

ると、この場合の roughness ℓ ($\ll L$) は、潜熱を random な方向に散逸する事により、界面温度が一定になる様な効果を与えていると思われる。本来、この過冷却温度においては安定な放物界面の樹枝状結晶になる訳で、先端界面が不安定化するという事は、界面温度が曲率に依存しない温度になっているであろうという事が推察される。ここで議論しておかなければならないのは、不安定化した先端界面のモード数である。一見、 $L \gg \ell$ から、不安定モード数が大きい印象を与えるが、過冷却温度が小さいため、観察されているのは、せいぜい先端が2つに分岐する程度である。

次に $\Delta \theta$ が大きくなり、 L に対して相対的に ℓ が大きくなると ($L > \ell$)、 $\Lambda T S$ モードが観察される (図4-2)。これは過冷却温度が大きくなったために、 L が $\Lambda T S$ モードよりも小さくなるが、不安定モード数が $\Lambda T S$ モードよりも大きくなるため、不安定化した先端が2つの先端を同時に成長させ得るためと考えられる。このモードは先端分岐を繰り返して、ほぼ2次元平面を埋めつくすので、電界析出 (electrochemical deposition : ECD) など観察される dense radial^{*)} と対応するであろう。

ECD では凝集体を電荷が流れ、凝集体の抵抗が dense radial の全体的な円形形態を維持する重要な factor である。ECD の dense radial の場合は、ある主幹が円形から突出した場合、その突出した主幹の中心までの抵抗が突出しない主幹よりも大きいため、抵抗のより少ない主幹が成長し易いという事情で全体の円形が安定化されると思われる。我々の系は拡散場が3次元的で、成長する結晶系が2次元的であるため単純に2次元系のECDと比較できないかもしれないが、熱流が融液側だけでなく固体側にも流れており、その意味でECDとの対応が考えられる可能性がある。例えば、パターン全体の中心方向にも固体を通して潜熱が流れ、円形形態から突出した主幹の先端温度が仮に突出しない主幹の先端温度と違わなければ、突出した主幹の固体側の温度勾配は突出しない場合よりも緩やかになる。結局、この先端は潜熱を逃がしにくくなり、この突出部は成長が押さえられ全体の円形が保たれる、と考えたらどうであろうか。いずれにしても、dense radial は拡散場中のパターン形成で、凝集体内での拡散も重要であることを指摘しており、樹枝状結晶の成長機構の理解にも波及効果があると思われる。

さらに $\Delta \theta$ が大きくなり $L < \ell$ となると

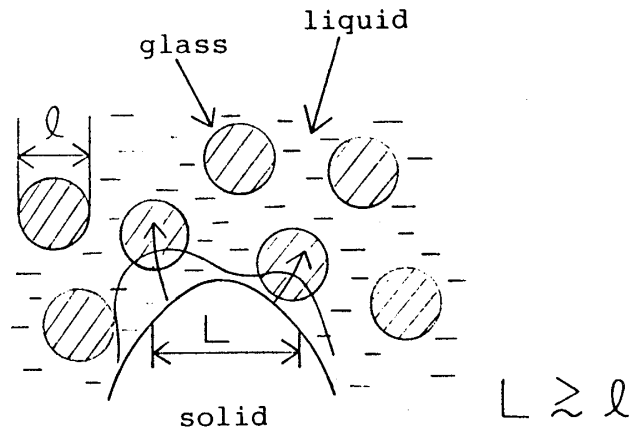


図4-2

ある主幹が円形から突出した場合、その突出した主幹の中心までの抵抗が突出しない主幹よりも大きいため、抵抗のより少ない主幹が成長し易いという事情で全体の円形が安定化されると思われる。我々の系は拡散場が3次元的で、成長する結晶系が2次元的であるため単純に2次元系のECDと比較できないかもしれないが、熱流が融液側だけでなく固体側にも流れており、その意味でECDとの対応が考えられる可能性がある。例えば、パターン全体の中心方向にも固体を通して潜熱が流れ、円形形態から突出した主幹の先端温度が仮に突出しない主幹の先端温度と違わなければ、突出した主幹の固体側の温度勾配は突出しない場合よりも緩やかになる。結局、この先端は潜熱を逃がしにくくなり、この突出部は成長が押さえられ全体の円形が保たれる、と考えたらどうであろうか。いずれにしても、dense radial は拡散場中のパターン形成で、凝集体内での拡散も重要であることを指摘しており、樹枝状結晶の成長機構の理解にも波及効果があると思われる。

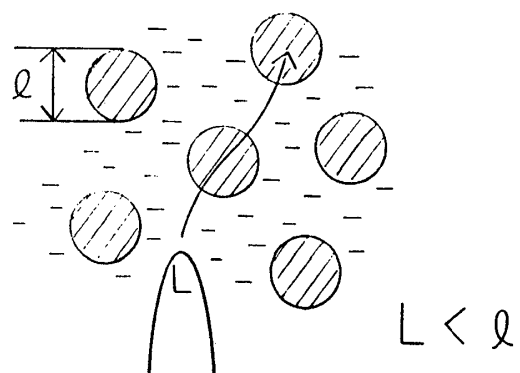


図4-3

、結晶先端はより安定化し、先端分岐は生じなくなる (図 4-3)。結晶はより成長し易いガラスの突出部方向に蛇行しながら (振動) 成長する。全体の形態は側枝の出方が左右不規則的ではあるが、通常観察される樹枝状結晶に近い。このときの境界条件としての界面温度は、温度場の空間的に大きな揺らぎ $\ell (> L)$ の中ではあるが、Gibbs-Thomsonの境界条件が比較的良好に成立していると思われる。以上、 L と ℓ の幾何学的関係と界面温度を想像しつつ考察したが、拡散場を測定することが急務であろう。

さて、パターンの異方性を議論するのに何か定量的な量はないだろうか。樹枝状結晶の理論によれば、異方性の強さとして次の量が導入されている⁵⁾。 $\epsilon \equiv d_0 \ell_a / \ell_c^2$ 。ここで d_0 は毛管長で $d_0 \equiv \gamma T_m c_p / L^2$ 、 ℓ_a は拡散長で $\ell_a = 2D / v$ 、 ℓ_c は結晶の特徴的な長さである。このとき、 γ は表面張力、 c_p は定圧比熱、 L は潜熱、 D は熱拡散係数、 v は成長速度である。 ϵ を次のように書き換えてみる。 $\epsilon = (\ell_a / \ell_c) / (\ell_c / d_0) \equiv \xi_a / \xi_0$ 。ここで $\xi_a (\equiv \ell_a / \ell_c)$ は結晶のサイズで規格化した拡散長であり、 $\xi_0 (\equiv \ell_c / d_0)$ は今のところ物理的な意味が不明確であるが、界面のrougheningと関係する量と思われる。図 3-1、図 3-3 の ATS (DLA) モードと TO モードで比較した ξ_a 、 ξ_0 、 ϵ を表 1 に示す。明らかに樹枝状形態 (TO) の方が DLA (ATS) よりも ϵ が大きくなっている。本来、樹枝状結晶の理論的解析に導入された ϵ は物理定数で不変量であるが、roughness 導入により今まで $\Delta \theta$ だけの関数であった v や ℓ_c がさらに $\alpha (= d / \ell)$ や k_{su} / k_{sq} にも依存するようになったためにこの様な変化が生じると思われる。今後、異方性の定量化の指針として興味ある量である。

	ξ_a	ξ_0	ϵ
ATS	$\frac{2}{10}$	$\frac{4}{10}$	$\frac{-2}{10}$
TO	$\frac{2}{10}$	$\frac{3}{10}$	$\frac{-1}{10}$

表 1

(4) まとめ

今後の実験的研究の方向としては、現象論的な形態測定に残された問題や新たに提起される問題を解決すると同時に、実体論へ移行する段階としての拡散場の測定を迫るべきであろう。以前からの追及テーマである ν 、 ν の測定、DLA と樹枝状形態の cross-over が生じる cluster size の問題。dense radial の本質が本当に凝集体内の拡散にあるのかどうか、溶液成長系 (濃度拡散) で調べる事も必要である。また、樹枝状結晶の成長方向が $\langle 100 \rangle$ 方向から $\langle 110 \rangle$ 方向へ遷移する領域では、成長方向の混在が生じる訳で、結果的に成長方向の異方性が弱められると考えられる。その意味でこの成長領域は DLA と関係があると思われるが、果たして実際はどうか。問題は山積している。

(参考文献)

- 1) T.A.Witten and L.S.Sander: Phys.Rev.Lett. 47 (1981) 1400; Phys.Rev.B 27 (1983) 5686.
- 2) H.Honjo, S.Ohta and M.Matsushita: Phys.Rev.A 36 (1987) 4555.
- 3) J.S.Langer: Rev.Mod.Phys. 52 (1980) 1.
- 4) D.G.Grier, D.A.Kessler and L.M.Sander: Phys.Rev.Lett. 59 (1987) 2315
- 5) A.Barbieri, D.C.Hong and J.S.Langer: Phys.Rev.A 35 (1987) 1802.