

16. 金属葉の成長形態

〔序論〕

東北大 近藤 宏 沢田 康次

金属葉はメッキの技術的問題と関係がある。メッキは実用的には一様に且つ速く付着することが要求される。電流を大きくすれば析出速度が上がるが、大き過ぎれば樹枝状結晶などが析出して、一様性が失われる。電気化学に於ける普通の金属葉の実験では、容器の底に陽極があり、電解質の上に非水溶性の有機溶媒（油）を浮かべる。二液界面に棒状陰極の先端を置き電流を流せば、電析物は先端から界面に沿って成長する。亜鉛金属葉が最も葉の形に似ていることが知られている。

最近の新しい実験では、陽極を円筒にした radial geometry が用いられる。従来通りに界面で成長させる方法が Matushita¹⁾らによって行なわれた。フラクタル次元が測定され、金属葉が2次元DLAであることが確認された。その後、Sawada et al²⁾と Grier et al³⁾により独立に、間隔の狭い円盤間で（準）2次元成長をさせる方法で、印加電圧と電解質濃度のパラメータ変化で多様な成長形態が存在する事が報告された。

一方、On-lattice DLAは、Monte Carlo noise が抑制されると格子異方性が強まり、異方的に成長することが数々の新しく考案されたモデルで確認された。N（粒子数）一定の下で格子異方性を強めるパラメータを大きくすれば、fractal → dendritic → needle-like と形態が変化していくが、パラメータ一定下でも、 $N \rightarrow \infty$ で、self-similar fractal から self-affine fractal へクロスオーバーすることがわかっている。現実問題として、格子異方性が結晶成長には重要な機能を持つのににもかかわらず、未解決の問題が多く残されている。最近の異方的DLAの研究はこのような難問の突破口として注目される。

パターン成長の研究材料として金属葉を採り上げるメリットは凡そ次の通りである。

1) 印加電圧（電流）と電解質濃度をパラメータとして、多様な成長形態が見られる。また、DLAモデルと同様に、パラメータに対して、等方的成長から、異方的成長へ変化する様子がみられる。

2) 結晶成長の driving force が電流密度であるので、成長界面での現

象が電氣的に直接測定可能である。また直流電源に信号をのせることにより、擾乱が与えられる。

3) 通常の結晶成長とは異なり、ゆらぎが非常に大きいので、フラクタル的ランダムな成長がそのまま見ることできる。

[目的]

金属葉の相図はすでに報告されているが、金属葉成長セルの構造やその寸法、温度など設定が異なっていると、印加電圧 (V) と溶液濃度 (C) の値に対して、形態の位置が違ってくる可能性があるので、後々の実験の便宜のために、改めて C-V diagram を描くことから始めた。今回は既に報告されている事実 と比較し、一致点相違点について報告する。

[実験]

a) 電解質：硫酸亜鉛溶液 (0.035 (1 g/mol) M ~ 2 M)

b) 金属葉成長セル：同軸円筒構造：高さ：25 mm

陰極：1 mm φ (ドリルロッド)、陽極：110 mm φ (Zn)

上下透明アクリル円盤で完全密閉

c) 温度：20 ± 1 °C 程度。

d) 電源：定電圧源 (1 ~ 12 V)

[結果]

1) 相図上に於ける形態の位置は文献 2, 3) のものと殆ど同じであるが、形態の境界線は少し異なっている。また、与えられたパラメーターに対する再現性は良い。

2) 低濃度領域には輪郭が円に近く内部が等方的で一様な (homogeneous,²⁾ dense radial³⁾) がやはりみられる。Grier らは最近の論文⁴⁾でもこれを DLA と言っているが、ローカルな成長機構に対する名称である。電析物の導電率が低く、境界 (成長界面) での等電位性が破れており、フラクタルにはならない。誤解を招く恐れがあるので、DLA と言う名称は避けるべきである。その領域では電圧を増加させても異方的成長には遷移しないが、濃度が高くなるに従い徐々に異方性が現われ dendrite となる。更には side branch が main branch の成長速度に比して遅くなり on-lattice DLA パターンが self-similar fractal から self-affine fractal へ

クロスオーバーする振る舞いによく似ている。

3) 高濃度領域では、needle的形態がみられるが実は、side branchの成長が極端に遅いdendriteである。 (六方格子系の特徴である) 2次元DLAのシミュレーションでも、六方格子では、異方性が出にくいことが認められる。

4) 高濃度低電圧(～1M、～3V)領域に於ける open fractal²⁾(DLA) (Grier et alのphase diagramには無い)は、Matsushita et alのDLA金属葉に似ている。しかし、成長過程では、始めに単結晶のdendriteが短く成長したのち、多結晶のDLA的な析出へと変わる。 その後、黒い粒状物質が枝を埋めるように付着することがある(文献(2) Fig.3(a)にも見られる)。

5) 中間のdendrite領域でも、open fractal 付近では、グローバルにはランダムな成長がみられる(ローカルにはdendrite)。

6) dendriteのmain branchが曲がりながら成長する領域があるが、セル表面の傷によるものではない。傷の深さはセルの間隔(0.25mm)に対して十分小さい。或種の成長不安定性であると考えられる。

[問題点]

異方性を定量化するには、成長におけるself-affine fractal性を仮定してscaling exponentの測定をすればよいが、Dendrite領域では濃度場と電位場の両方に支配されているほか、電気二重層その他理解されていない点が多く、これからの課題である。

[参考文献]

- 1) M. Matsushita, M. Sano, H. Hayakawa, H. Honjo, Y. Sawada, Phys. Rev. Lett. 53 286(1984).
- 2) Y. Sawada, A. Dougherty and J.P. Gollub, Phys. Rev. Lett. 56 1260 (1986).
- 3) D. Grier, E. Ben-Jacob, R. Clarke and L.M. Sander Phys. Rev. Lett. 56 1264 (1986).
- 4) D. Grier, D.A. Kessler and L.M. Sander Phys. Rev. Lett. 59 2315(1987).