過飽和度と表面張力が結晶の成長形に及ぼす効果

東工大理　覚井真吾、田口善弘

1.　イントロダクション

一般に、結晶が成長するときには次の３つの過程が関係している[1]。

①成長する界面へ分子、原子を補給する過程。すなわち、粒子の拡散過程。

②成長する界面で発生した結晶化熱の輸送過程。すなわち、潜熱の拡散過程。

③界面に分子、原子などが組み込まれる動的過程。すなわち、表面拡散など。

結晶の成長速度はこれらの過程のうち、いずれが律速段階となるかでほぼ決まるが、特に、①②の過程が結晶のもつ異方性と結び付くと樹枝状成長となる可能性のあることがこれまでの研究で示されている[2][3]。

2.　樹枝状成長[2][3][4][5][6]

ここでは、粒子の拡散過程が律速段階であると仮定し、次のように考える。拡散方程式は

$$D_c \nabla^2 C = \frac{\partial C}{\partial t} \qquad (C：濃度)$$

となるが、界面の移動が十分遅いとして準定常的に取扱い、次のように書く。

$$\nabla^2 C = 0$$

これはラプラス方程式にほかならない。

次に、界面での連続条件を考える。界面に流れ込む粒子がすべて界面の成長に寄与すると仮定すると

$$(C_\theta - C_s)\, v_n = (D_c\ \mathrm{grad} C)_n$$

ここでv_nは界面の成長速度、C_θは固相の濃度、C_sは界面での平衡濃度である。

ここで、$C_\theta \gg C_s$として界面での連続条件を次の形に書く。

$$C_\theta v_n = (D_c\ \mathrm{grad} C)_n$$

すなわち、この式によって界面の成長速度が与えられる。

最後に境界条件としては次のものを用いる。

$r \to \infty$で　$C = C_\infty$

r＝界面ではGibbs-Thomsonの境界条件によって

$$C_S = C_e \left(1 + \frac{\gamma \omega_0}{k_B T} \kappa\right)$$

ここでC_eは平面界面の平衡濃度、γは表面張力、ω_0は分子１個当りの体積、κは曲率である。

以上のことからわかるように、突出部のように濃度の勾配がきついところでは成長が速くなるが、表面張力はその効果を相対的に抑制する方向に働く。すなわち、これらの効果が複雑にからみあって樹枝状結晶として成長するのである。

3. 過飽和度と表面張力が成長形に及ぼす効果

表面張力がないとき境界条件

$$C = C_\infty \quad (r = \infty)$$

$$C = C_S \quad (r = \text{界面})$$

のもとでLaplace方程式　$\nabla^2 C = 0$　の解が　$C = C_i$　であるとする。過飽和度が$C_\infty \to C'_\infty$と変わったとき界面での grad$C$は（$C'_\infty - C_S$）／（$C_\infty - C_S$）倍となるだけだからv_nの各場所の比が変わらないため形は変化しない。しかしながら表面張力がある場合、Gibbs-Thomsonの境界条件によって界面の各場所での平衡濃度が曲率に応じて変わるため、過飽和度の変化に応じて形が変化する可能性がある。

4. シミュレーションの方法

ここでは異方性を反映するものとして三角格子を用いる。さらに、拡散過程の律速段階としては粒子の拡散を考える。すると、結晶成長の規則は次のようなものになる。

①三角格子上で濃度場を決定。

②界面でのgrad$C$を求め、さらにgrad$C$の大きさに応じた成長確率を与える。

③②により、条件を満たした点を同時に成長させる。

④①に戻って繰り返す。

境界条件として

$$r \to \infty \quad \text{で} \quad C = C_\infty$$

$$r = \text{界面} \quad \text{で曲率に応じた平衡濃度} \quad C = C_e \left(1 + \frac{4 - N_n}{3} \sigma\right)$$

をとる。ここでC_eは平面界面での平衡濃度、N_nは最近接点６個のうち固相となっている点の数、σは表面張力のパラメーターである。

各点の成長は次のようにして行う。界面でのgrad$C$のうち大きさが最大のものを選んでそれを$|\mathrm{grad}C|_{max}$とし、次の条件を満たしたときその点を成長させる。

$$(|\mathrm{grad}C|/|\mathrm{grad}C|_{max})^{\eta} \geqq \text{一様乱数}$$

ここでηはηモデルとしてのパラメーターであり、ここではη＝２とした。

5. 結果とまとめ

パラメーターが

$\eta=2.0$　　$\sigma=0$

$\eta=2.0$　　$\sigma=0.15$

の場合についての結果を図に示した。表面張力がないとき（σ＝０）は過飽和度を変えても形は変わらないが、表面張力があるときには過飽和度によって形が変わることがわかる。すなわち、

（１）拡散過程を考えることにより、樹枝の成長が示される。

（２）表面張力が存在するとき、過飽和度が上がるにつれて角板状→樹枝状の変化がみられる。表面張力がなければこのような変化はみられない。

〔参考文献〕

１）　黒田登志雄 (1984). 固体物理, 19, 682.

２）　Nittmann, J. and Stanley, H.E. (1987). J.Phys.A:Math.Gen, 20, L1185.

３）　Family, F., Platt, D.E. and Vicsek, T. (1987). J.Phys.A:Math.Gen, 20, L1177.

４）　Langer, J.S. (1980). Rev.Mod.Phys, 52, 1.

５）　本田勝也 (1987). フラクタル科学, 高安秀樹編, 朝倉書店, 東京, 5.

６）　本庄春雄, 太田正之輔, 松下貢 (1987). 固体物理, 22, 958.