結晶成長形の多様性

慶應大学理工　斎藤幸夫

1　はじめに

拡散場の中を成長している結晶の界面は、突き出ると、より加速するという不安定性がある [1]。この不安定性と様々の安定化要因の競合の結果、成長中の結晶は多様で複雑な形態をとる [2,3]。不安定性を調べるのには線形解析で充分であるが、不安定性が起きた後の形態を調べるには、数値解析が一般的である [2]。本講演では、拡散方程式を数値的に解く方法と、格子気体モデルをモンテカルロ·シミュレーションする方法を使った研究結果をまとめる。

過冷却融液からの結晶成長を例に考えよう [3]。成長は、結晶化に伴う潜熱の除去が律速となる。適当に規格化された拡散場を $u(\mathbf{r},t)$ とすると、それは拡散方程式

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\nabla^2 u \tag{1}$$

に従う。

結晶が速度 v で成長している状況を考える。界面で発生した潜熱が熱拡散流となって過冷却液体中に流れ出ていくという、単位時間単位表面積当たりのエネルギー保存則を記すと、

$$v_n = -D\partial u/\partial n \tag{2}$$

となる。ここで $\mathbf{n}$ は結晶界面の法線方向の単位ベクトルである。また界面が成長するためには、成長の駆動力として界面の拡散場の値 u_i がその平衡値 u_{eq} からずれていることが必要であり、成長速度 v はそのずれに比例して

$$v_n = K(u_{eq} - u_i) \tag{3}$$

で与えられる [4]。ここで K は運動論的係数と呼ばれる。平衡値 u_{eq} は界面張力によるギッブスートムソン効果を含んだもので、$u_{eq} = \Delta - d\kappa$ と与えられる。ここで Δ はバルクの過冷却度、d は界面スティッフネスに比例した毛管長、κ は界面の曲率である。毛管長 d や運動論係数 K は、結晶の微視的構造を反映して異方性を持つが、ここでは四回対称性を仮定する。

$$d = d_0(1 - d_4\cos 4\theta) \qquad K^{-1} = b_0(1 - b_4\cos 4\theta) \tag{4}$$

まず、一番極端な場合として、$d_0 = b_0 = 0$ の場合を考えてみる。$K = \infty$ であるため、(3),(4) 式より界面での拡散場の値は一定 $u_i = \Delta$ となる。平らな界面では界面が等 u 面となり、対称性より融液中の等 u 面は界面に平行になる。u の空間変化は指数関数的であり、変化を特徴づける長さは $l = 2D/v$ で定義される拡散長となる。

もし界面のどこかがでっぱれば、融液中の等 u 面を押し出すため u の勾配がきつくなり、(2) 式よりそこの成長速度が増して更にでっぱりを助長する。このように、界面のカイネティックスが非常に早く界面張力もないと、平らな界面は不安定となる [1]。

平らな界面が不安定でどんどんでっぱっていったとしたら、針状の結晶形が可能と思われる。イヴァンツォフにより、放物状の結晶が定常的に成長する事が可能であると示された [5]。しかし過冷却度Δは、成長速度 v と先端の曲率半径ρの積、$p = v\rho/2D$ しか与えない。二次元系の場合、この積は

$$p(\Delta) = \sqrt{\pi p} e^p erfc(\sqrt{p}) \tag{5}$$

となる。また曲率半径の小さな結晶ほど速く成長するから、イヴァンツォフ解はこのままではやはり不安定である。

2　不規則な結晶

イヴァンツォフ放物結晶形は定常解であるが、不安定であるため僅かな雑音で壊れてしまう。この雑音の効果を取り入れるため、格子気体モデルを用いて、酔歩運動をモンテカルロ·シミュレーションする。気体原子が格子点上をランダムに動き、種結晶かそこから成長した結晶原子に触れたとき固化するという不可逆的な結晶成長を考える [6]。気体原子密度が零の極限は拡散律速凝集体 (DLA) という不規則でスカスカの構造物となり、その構造は空間次元 d よりも小さな、フラクタル次元 D_fで特徴づけられる [7]。有限濃度の場合は、拡散長 $l = 2D/v$より小さなスケールではフラクタル的だが、それより大きなスケールではスカスカとは見なせず、気体と同じ密度 n_gを持つ一様なものとなる。この、構造の遷移を特徴づける長さに対する考察から、成長速度が $v \propto n_g^{1/(d-D_f)}$となることが予想され、モンテカルロ·シミュレーションでも確かめられた [6]。

気体原子が結晶原子に触れたとき、直ちに固化するのでなく、固化に伴うエネルギー変化を考慮した確率で固化させ、また逆過程としてステップ位置にある結晶原子の気化をもある確率で起こさせると、界面張力やカイネティックスの効果が取り入れられる。そして拡散に伴うショット雑音が相対的に弱まると、不規則な結晶形がより規則的な樹枝状結晶へ、更に雑音が効かなくなると規則的な多面形へと結晶の形態が変化することが確かめられた [8]。

3　規則的樹枝状結晶

界面張力がなく、雑音によって決定される結晶の形は、不規則でフラクタルな樹枝状形となることを前節で述べた。また界面張力が効き出すと規則的樹枝状形態となる事も述べた。ここでは界面張力と樹枝状形態や成長の様子との関連を、もう少し定量的に調べる [9,10,4]。この時、雑音の効果は問題としないので、ノイズを含まない拡散方程式の解法を行う。速度 vで樹枝状結晶が定常成長しているとして、それと一緒に動く運動座標系に乗り、そこでは拡散場の時間変化がないという準定常近似を行う。この系での拡散方程式を、グリーンの定理を用いて境界値積分の形

$$\int d\Gamma' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v_n(\mathbf{r}') = \int d\Gamma' H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') u_{eq}(\mathbf{r}') \tag{6}$$

に直す。積分核G, Hは運動座標系での拡散方程式のグリーン関数を用いて書け、Gの中には運動論係数K^{-1}を含んでいる。一方、u_{eq}には毛管長dがふくまれている[9,10]。

過冷却度Δが与えられたとき、適当な成長速度vとイヴァンツォフの関係から決まる先端曲率半径ρを持つ針状結晶形Γを初期状態として与える。積分核G, Hや平衡値u_{eq}は計算できるので、(6)式より界面上での法線方向への成長速度$v_n(\mathbf{r})$が求められる。この速度に従って界面を成長させる。また一般に先端速度v_{tip}が仮定した結晶全体の成長速度vと違っているので、vをv_{tip}に近づけていく。以上の過程を繰り返して、定常成長形をさがす。

その結果分かった事は以下の通りである。

(1) 界面張力や運動論係数に異方性がないと、結晶の先端が不安定化して、分裂してしまう[10]。

(2) 異方的界面張力だけがあるとき、樹枝状結晶成長が実現する。成長速度vと先端曲率半径ρの積は、イヴァンツォフの関係(5)を満たしている。スケールされた成長速度$\sigma \equiv (d_0/2Dp(\Delta)^2)v$は過冷却度によらず、毛管長の異方性パラメター$d_4$のみの関数である。二つの関係は
$$v\rho^2 = \text{一定} \tag{7}$$
という普遍法則にまとめることができる[10]。

(3) 横枝の周期λは異方性によらず先端曲率半径ρの約3倍である[10]。

(4) 異方的運動論的係数をK持つ界面カイネティックスも考慮すると、両者の競合が起きる。カイネティックスが速いと、結晶成長は界面張力で律速され、(7)式が成立する。一方、b_0が大きくなってカイネティックスが遅くなると、成長は界面カイネティックス律速になる。このとき、$v \approx p(\Delta)/b_0, \quad \rho \approx 2D/b_0$となって、曲率半径$\rho$が過冷却度によらなくなる。この移り変わりはパラメター$2Dp(\Delta)d_4^{1/2}(b_0/d_0)$でスケールされるので、$b_0$が大きくなる、または過冷却度が大きくなったときに起きる[4]。

4 ステップの形

低温では結晶表面はほとんど平であるが、僅かに傾いた面ではステップが少し入っている。気相から成長している結晶表面では、ステップの形もまた拡散場による不安定化を示す[11,12]。この時、周囲の気相から表面に飛び込んできた付着原子の密度cは表面拡散して拡散方程式に従うが、(1)式の右辺に外から原子が飛び込む効果や原子が気相に飛び出していく効果を加えて、
$$\partial c/\partial t = D\nabla^2 c + f - c/\tau, \tag{8}$$
と書かれる。ここでfは気相からの原子の入射頻度、τは付着原子の寿命である。新しくつけ加わった項は新しい拡散距離$x_s = \sqrt{D\tau}$を導入する。ゆっくりと成長しているとき

は$l = 2D/v$よりx_sの方が短く、拡散場の空間変化はx_sで特徴づけられる。ステップからx_s以上離れたところでは密度は一定値$c_\infty = f\tau$に近づく。入射頻度fが小さい間は張力のためにステップは真直ぐのまま前進するが、臨界値f_c以上になると、拡散場により真直ぐな形は不安定となる。モンテカルロ·シミュレーションをするとf_c以上ではステップに凹みが生じ、その凹みが左右勝手な方向に移動して隣のものとぶつかって消滅し、また凹みの間隔が空きすぎると新しく凹みが生ずるというように、非定常的な振る舞いをする[13]。この時間的空間的に不規則な振る舞いが、系に内在する本質的な現象なのかそれとも熱雑音によるものかが気になるところである。f_c近くでのステップの時間発展を逓減摂動法により近似すると[14]、蔵元ーシバシンスキー(KS)方程式が得られる[15]。この方程式は決定論的な式でありながら、時間的空間的にカオス的振る舞いをすることで知られている。従って、f_c以上の不規則な振る舞いは系に内在するものであり、ステップの定常的な成長が本質的に不可能であると思われる。

5　おわりに

以上のように、拡散場と界面の様々な要因の競合により、結晶の成長形の多様性(例えば、不規則な樹枝状結晶、規則的な樹枝状結晶、多面体結晶など) を示すことができた。そして場合によっては、ステップの形のように、定常的成長が出来ず、時空カオス的な成長様式になることすらある事が分かった。

謝辞

この研究の一部は、文部省科学研究費重点領域研究「原子レベルでの結晶成長機構」(No. 03243101) の援助を受けてなされたものであることを記し、謝意を表する。

参考文献

[1] W.W. Mullins and R. F. Sekerka, J. Appl. Phys. **35** (1964) 444.

[2] 斎藤　幸夫, in 「計算物理学」、日本物理学会編（培風館、1991）p.156.

[3] J.S. Langer, in *Cance and Matter*, eds. J. Souletie, J. Vannimenus and R. Stora (North Holland, Amsterdam,1987).

[4] Y. Saito and T. Sakiyama, J. Crystal Growth (1993).

[5] G.P. Ivantsov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **58** (1947) 567.

[6] M. Uwaha and Y. Saito, J. Phys. Soc. Japan **57** (1988) 3285; Phys. Rev. A **40** (1989) 4716.

[7] T. A. Witten and L. M. Sander, Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 1400; Phys. Rev. B **27** (1983) 5686.

[8] Y. Saito and T. Ueta, Phys. Rev. A **40** (1989) 3408.

[9] Y. Saito, G. Goldbeck-Wood and H. Müller-Krumbhaar, Phys. rev. Lett. **58** (1987) 1541; Phys. Rev. A **38** (1988) 2148.

[10] A. Classen, C. Misbah, H. Müller-Krumbhaar and Y. Saito, Phys. Rev. A **43** (1991) 6920.

[11] G. S. Bales and A. Zangwill, Phys. Rev. B **41** (1990) 5500.

[12] M. Uwaha and Y. Saito, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 224.

[13] Y. Saito, T. Sakiyama and M. Uwaha, J. Crystal Growth (1993).

[14] I. Bena, C. Misbah and A. Valance, unpublished.

[15] Y. Kuramoto and T. Tsuzuki, Prog. Theor. Phys. **55** (1976) 356;
G. I. Sivashinsky, Acta Astronautica **4** (1977) 1177.