

結晶成長の物理 II

—理想成長からのずれ：界面張力の効果—

齋藤 幸夫*

2.1 はじめに

前回の講義では、過冷却液体中で結晶の成長する速さは過冷却温度に比例しているというウィルソン-フレンケルの成長則を紹介しました。けれども、融点温度以下で結晶が一定の速さで成長できるのなら、何故液体を融点温度以下に過冷却できるのだろうかという疑問が浮かぶのではないのでしょうか。温度が融点以下になったら液体が全て即座に結晶になってしまうのではないのでしょうか。

そうならないのは、結晶が成長するためにはまず小さな結晶の種、つまり結晶の核が必要だからなのです。ところが、この結晶核はそう簡単にできません。しかも小さいほどできにくいのです。結晶核を液相中に作ると間に界面ができますが、この界面を作るには余分な自由エネルギーが必要となります。今回は、界面自由エネルギーを考慮すると結晶の成長速度がウィルソン-フレンケル則からどう変更されるかを考えましょう。さらに、この余分な自由エネルギーはエネルギー障壁を作るのですが、それを乗り越えるのは熱揺らぎです。そこで熱揺らぎの統計力学を再び取り上げます。

そのうえ、結晶相では原子分子は規則的に配列していることも考えなければいけません。このことから、界面の向きによって自由エネルギーが異なるという異方性が生じます。液体のように界面自由エネルギーが界面の向きに依らない、つまり等方的な場合には、界面自由エネルギーと界面張力は同じものとなります。しかし、結晶のような異方的な場合には界面には張力のほかに界面を自由エネルギーの低い方向へ回転しようという力も生じます。この異方性から結晶には成長しやすい方向とにくい方向があることが分かります。

2.2 界面張力と球状結晶の成長

過冷却液体という状態を可能にしているのは、凝固が一次の相転移だからです。液相と結晶相とは分子の並びに規則性がないか有るかで区別できます。したがって結晶部分と液相の部分は、対称性の違いからはっきりと分けられるので、間に境界面ができます。この液相と結晶相の間の界面では分子間の結合が切れたり弱まるなどして、結晶の中に比べるとエネルギー的には不利となっています。この余分な自由エネルギーは界面の面積に比例していて、それを界面自由エネルギーと呼びます。

結晶化というのは、液相の中に分子が規則配列した結晶部分、つまり結晶核が発生し、それが系全体に広がることで進行します。結晶核は有限の体積を持つので、必ず表面を持っています。そこで結晶化すると、液相と結晶の化学ポテンシャルの違いに伴う自由エネルギーの下がりの外に、界面の面積に比例した自由エネルギーのコストがかさむこととなります。

この界面自由エネルギーを考慮したとき、結晶の成長速度がウィルソン-フレンケル則からどのように変更されるかを、簡単な球状の結晶の成長について考えてみましょう。このとき、界面自由エネルギーは等方的だとすれば、話が簡単になります。この場合、単位面積当たりの自由エネルギーの増加を表す界面自由エネルギー密度(界面張力とも呼ばれる)を γ としましょう。さて、過冷却液体の中で半径 R の球の中の分子だけが結晶に変わったとして、この球状結晶核の生成に伴う自由エネルギーの変化分を計算しましょう。体積が $V=4\pi R^3/3$ なので、一分子の体積を a^3 とすれば結晶化した分子は $N=V/a^3$ 個です。また、球形結晶核は $A=4\pi R^2$

* 慶応義塾大学教授；理工学部(〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1)

Physics of Crystal Growth II: Deviation from the Ideal Growth-Effect of Interface Tension; Yukio Saito (Department of Physics, Keio University, Yokohama)

Keywords: *surface tension, surface stiffness, anisotropy, nucleation and growth, critical radius, singular and non-singular surfaces*

2009年10月26日受理

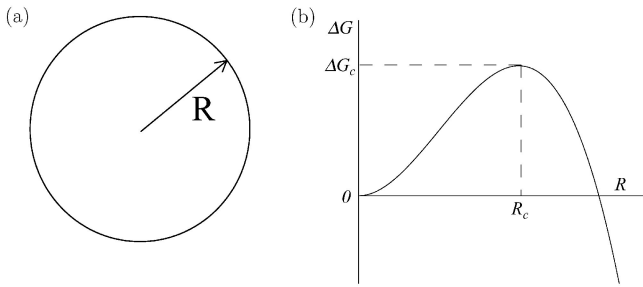


図2.1 (a) 過冷却液相中にできた半径 R の結晶核.
(b) 核生成自由エネルギー ΔG と結晶核半径 R .
 ΔG は臨界核半径 R_c で最大値 ΔG_c を取る.

の表面積を持っています. そこで, 結晶核ができたことによる余分の自由エネルギーは

$$\Delta G = -\frac{4\pi R^3}{3a^3}\Delta\mu + 4\pi R^2\gamma \quad (2.1)$$

となります. 化学ポテンシャル $\Delta\mu$ だけ考えれば, 第一項のように結晶核を作ることによって自由エネルギーは下がります. しかし, 界面自由エネルギー γ まで考慮すると第二項の寄与があり, 小さな結晶核ができると自由エネルギーが上昇してしまいます.

球形の結晶が成長するという事は, 半径 R が大きくなることです. その成長を駆動しているのは, 化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ ですが, 界面張力による自由エネルギーの上昇も考慮に入れなければなりません. そこで, 半径が δR だけ大きくなる場合の自由エネルギー変化 $\delta(\Delta G)$ を求めると,

$$\delta(\Delta G) = (-4\pi R^2\Delta\mu/a^3 + 8\pi R\gamma)\delta R \quad (2.2)$$

となります. このとき, 結晶の分子数は

$$\delta N = 4\pi R^2\delta R/a^3 \quad (2.3)$$

だけ変化しているので, 一分子当たりの自由エネルギー変化は

$$\frac{\delta(\Delta G)}{\delta N} = -\Delta\mu + \frac{2a^3\gamma}{R} = -\left(\Delta\mu - \frac{2a^3\gamma}{R}\right) \quad (2.4)$$

となります. この式は, 界面張力により成長の駆動力が $\Delta\mu$ から $2a^3\gamma/R$ だけ下がっていることを表しています. そこで, ウィルソン-フレンケル則の式(1.22)にこの駆動力の減少を含めれば, 半径の増加速度は

$$\frac{dR}{dt} = \frac{K}{k_B T} \left(\Delta\mu - \frac{2a^3\gamma}{R}\right) = V_0 \left(1 - \frac{R_c}{R}\right) \quad (2.5)$$

となるでしょう. ここで $V_0 = K\Delta\mu/k_B T$ は半径が無限大の球, つまり平面状の界面を持つ結晶の成長速度です. そして,

$$R_c = \frac{2a^3\gamma}{\Delta\mu} = 2d_T \frac{\Delta h/c_p}{T_M - T} \quad (2.6)$$

は臨界核半径と呼ばれます. また2番目の等式には式(1.21)を用いており,

$$d_T = \frac{a^3\gamma T_M c_p}{(\Delta h)^2} \quad (2.7)$$

は毛管長と呼ばれる物質固有の長さで, 界面張力の大きさを潜熱を単位に測ったようなものです.

式(2.5)の成長速度 \dot{R} を半径 R の関数として図示したの

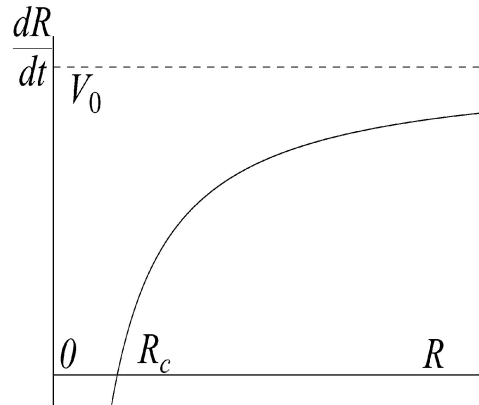


図2.2 結晶球の半径増加速度 \dot{R} と半径 R の関係. 臨界核半径 R_c より小さな結晶は消滅し, R_c より大きな結晶だけが大きくなる.

が, 図2.2です. この図から分かるように, 結晶核の半径 R が R_c より小さければ半径は減少し($\dot{R} < 0$), 結晶核がつぶれてしまうことが分かります. このため過冷却液体の中には臨界核より小さな結晶核が成長できず, 過冷却液体は安定に存在することになります. 逆にもし臨界核半径より十分大きな結晶核ができれば, $R_c/R \ll 1$ なので界面張力の効果は無視できるようになり, 結晶は一定速度 $V_0 = K\Delta\mu/k_B T$ で大きくなります. 毛管長 d_T は温度に依らない物質固有の長さですが, 臨界核半径 R_c は融点温度に近づくときどんどん大きくなって行きます. したがって, 融点近くでは臨界核を超える結晶核はできにくいことを想像させます.

同じ式(2.5)から, 半径 R を持った球状結晶はある温度 $T_M(R)$ では成長も消滅もしないで大きさを保つことができるのが分かります. この, 半径 R の球が熱平衡にある温度 $T_M(R)$ は, 界面張力の効果を無視した場合の平衡温度(これを以下では T_M^0 と呼びましょう)より低くて,

$$T_M(R) = T_M^0 - \frac{\Delta h d_T}{c_p R} \quad (2.8)$$

となります. 半径 R の小さな結晶ほど低温に過冷却しないと熱平衡が保てないことが分かります.

2.3 結晶核生成

前の節から, 過冷却液体の中では小さな結晶核があったとしても潰れてしまうことが分かりました. でも液相から結晶ができるためには, 最初はどうしても種である小さな結晶核を作る必要があります. では, どうやって結晶核が発生し, 育って, 真の熱平衡状態である結晶相に近づいていくのでしょうか?

結晶核の半径が R のとき, 界面自由エネルギーの差 ΔG は式(2.1)で与えられていました. 色々な半径 R に対しては図2.1(b)のように振る舞いますが, 臨界半径 R_c の結晶核で自由エネルギーの上がり ΔG は最大値

$$\Delta G_c = \frac{16\pi}{3} \frac{a^6 \gamma^3}{(\Delta\mu)^2} \quad (2.9)$$

をとります。したがって、過冷却液体の中に臨界核半径以下の小さな結晶核を作り、成長させるには、必ず自由エネルギーを増加させなければなりません。しかし、これは熱力学第二法則からは禁止されています。そのため過冷却液体は準安定状態として長いこと実現されるのでした。

けれど、融点温度以下で真に安定な熱平衡状態は結晶相で、 $R \rightarrow \infty$ のはずで、 $R \ll R_c$ の結晶の種を作り、何とか途中でエネルギーの高い状態を越えて、どうしても熱平衡状態に達する必要があります。それを可能にしているのが、前回も出てきた熱揺らぎです。そこでも述べたように、統計力学に依れば、自由エネルギーが ΔG だけ高い状態が熱揺らぎとして実現する確率は $\exp(-\Delta G/k_B T)$ に比例しています。そこで、単位体積の中に毎時間当たり臨界核半径を超えた結晶核が作られる結晶核生成頻度は

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{k_B T}\right) = J_0 \exp\left(-\frac{16\pi}{3} \frac{a^6 \gamma^3}{(\Delta\mu)^2 k_B T}\right) \quad (2.10)$$

と予想されます。過冷却度や $\Delta\mu$ が小さい時には結晶核生成頻度 J は非常に小さく、中々結晶核が生成されないので、過冷却にした液体が長い間安定に存在できるのです。しかし、温度を下げて駆動力 $\Delta\mu$ を上げると、頻度 J は急激に増し、短い観測時間内でも結晶化が起きるのです。

2.4 特異面とスムーズ面

前節では議論を簡単にするため、界面張力は等方的で界面の向きに依存しないと仮定しました。けれど、結晶は分子が規則的な配列をしているため、必ず異方的、つまり界面の向きによって性質が異なります。例えば、図2.3のような単純立方格子の結晶ならば、(001)面と(111)面とでは原子の並びや間隔が異なっていることが分かるでしょう。(001)面のように、分子が密に詰まった低ミラー指数の面は、分子間の結合が余り切れていないため、界面での余分のエネルギー上昇は小さく、界面自由エネルギーは小さくなります。一方、(111)面のようにミラー指数の高い面は、分子間結合がたくさん切れているため界面自由エネルギーは大きくなります。

面 i というのを低指数の面で、その界面自由エネルギー γ_i が小さいものとします。そして図2.4のように、そこから角

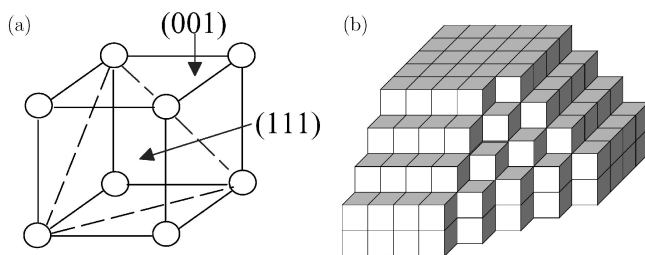


図2.3 単純立方格子結晶の(001)面と(111)面。(a) 単格子と(b) サイコロ模型。

度 θ 傾いた面の界面自由エネルギー $\gamma(\theta)$ を考えましょう。温度が低ければ、僅かに傾いた微斜面というのは、高さの違う平らな面 i が段差をもって繋がった階段状のものと見なせるでしょう(図2.4)。この平らな部分をテラス、階段部分をステップと言います。面 i に登り階段をつけるか下り階段をつけるかで微斜面の傾き θ の正負が決まりますが、どちらに傾いても対称的なので、 $\gamma(\theta) = \gamma(-\theta)$ が成り立つと考えられます。図2.4から明らかなように、一つの分子の大きさを a とした時、ステップの段差は a なので、角度 θ 傾いた微斜面のテラスの幅は $\lambda = a / |\tan \theta|$ となります。テラスとステップ一つ分の微斜面の界面自由エネルギーは、長さが $\sqrt{\lambda^2 + a^2}$ なので $\gamma(\theta) \sqrt{\lambda^2 + a^2}$ と書けますが、一方これは長さ λ の面 i とステップ一つの自由エネルギーなので

$$\gamma(\theta) \sqrt{\lambda^2 + a^2} = \gamma_i \lambda + \left(\beta_0 + \frac{A}{\lambda^2}\right) \quad (2.11)$$

となります。ここで β_0 はステップを一つ作るための自由エネルギーで、また最後の項はステップ間相互作用の効果を表しています。というのも、隣り合うステップの間には結晶の歪みなどを介して反発する相互作用が生じるからです。この反発力は二つのステップの間の距離 λ の二乗に逆比例していますが、その大きさは A としました。上の式から、微斜面の界面自由エネルギーは

$$\gamma(\theta) = \gamma_i |\cos \theta| + \frac{|\sin \theta|}{a} \left(\beta_0 + \frac{A}{\lambda^2}\right) \approx \gamma_i + \gamma_1 |\theta| \quad (2.12)$$

のように展開されます。最後の近似式は面の傾き θ が小さい時に成り立ちます。 $\gamma(\theta)$ が角度 θ の絶対値に比例しているため、 $\theta = 0$ の点では界面自由エネルギー $\gamma(\theta)$ の θ 微分に跳びがあり、数学的な特異点となっています。それで $\theta = 0$ である面 i は特異面と呼ばれます。図2.5のように、面 i から角度 θ 傾いた方向に界面自由エネルギー $\gamma(\theta)$ の長さを持つ

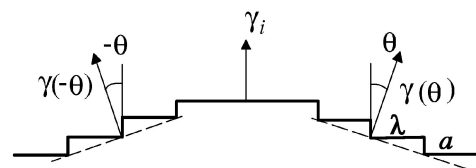


図2.4 特異面 i とそこから傾いた微斜面。傾き角が θ と $-\theta$ の面は同じ表面自由エネルギー密度 $\gamma(\theta)$ を持つ。

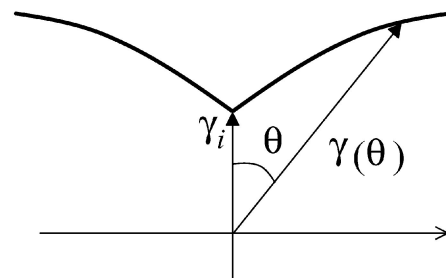


図2.5 特異面 i 付近の界面自由エネルギーのウルフ・プロット。

動径ベクトルを引き、 θ を変えたときにベクトルの先端が描く曲線をウルフ・プロットと呼びます。界面自由エネルギーに式(2.12)のような特異性があると、 $\theta=0$ のところが尖るのが特徴です。熱平衡での結晶の形は、ウルフ・プロットの動径ベクトルに垂直な面の包絡面として与えられるというウルフの定理があります。そのため、ウルフ・プロットに尖りがあると、特異面は結晶の平衡形の中に有限の広がりを持った平らな面として出現します。この平らな面はファセットと呼ばれます。

一方、温度が高くなると、面*i*の上にも凸凹ができて荒れてきます。温度が十分高くなるとステップが入るための余分な自由エネルギーが必要でなくなり、 $\beta_0=0$ となります。ステップ自由エネルギーが正からゼロになることをラフニング相転移といい、それが起きる温度をラフニング温度 T_R と呼びます。 T_R 以上では界面自由エネルギーの角度依存性は解析的となって、

$$\gamma(\theta) \approx \gamma_1 + \gamma_2 \theta^2 + \dots \quad (2.13)$$

のように展開されます。このように、 $\theta=0$ の点での特異性はなくなり、結晶の平衡形でも面*i*は有限の大きさを持ったファセットを作りません。つまり結晶はそのまわりで滑らかな曲面となります。しかしラフニング温度以上の温度でも、結晶である限り界面自由エネルギーには式(2.13)のように異方性は残ります。異方性が完全になくなるのは、結晶が融けたときです。

2.5 界面スティフネス

界面自由エネルギーが異方性を持っているときには、界面を広げるのに張力が要るだけでなく、界面の向きを変えるのにも力が必要となります。 xy 面上で二辺の長さが a, b である長方形 ABCD を x 軸の周りに角度 θ 回した面を考えます(図2.6(a))。この面の単位面積当たりの界面自由エネルギーは $\gamma(\theta)$ です。この面は界面エネルギーを小さくしようと縮まろうとしているので、安定に保っておくためには、長方形の辺 AD と BC に単位長さ当たり $\mathbf{f}=(f_{\parallel}, f_{\perp})$ の外力を加わえて引っ張らねばなりません。ここで \parallel は面に平行な成分を表し、 \perp は面に垂直な成分を表しています。釣り合いが保たれているかどうかを調べるために、仮想的に長方形を微かに

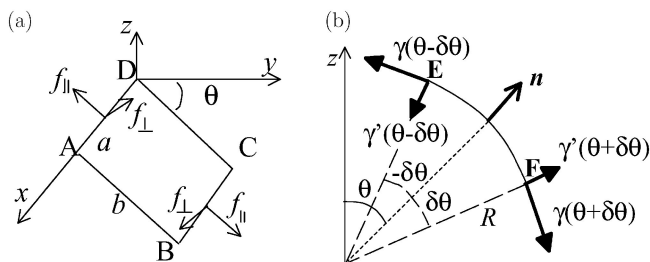


図2.6 界面に働く力。(a) 平らで傾いた面と(b) x 方向には平らだが yz 面内ではカーブしている曲面の場合の様子。

変形させてみましょう。辺 AB, DC の長さが $b+\delta b$ に、面の傾きが $\theta+\delta\theta$ に変わったとしましょう。等温等圧で可逆的に外力のした仕事は系の全界面自由エネルギーの変化になっているので、

$$\gamma(\theta+\delta\theta)a(b+\delta b) - \gamma(\theta)ab = af_{\parallel}\delta b + af_{\perp}b\delta\theta \quad (2.14)$$

となります。伸び δb や回転 $\delta\theta$ が小さいとして左辺を展開すれば、

$$f_{\parallel} = \gamma, \quad f_{\perp} = d\gamma/d\theta \quad (2.15)$$

となります。最初の式は界面自由エネルギー γ が界面を縮めようという張力 f_{\parallel} の大きさであることを示しています。一方、二番目の式は界面自由エネルギーに異方性があると、界面を自由エネルギーの小さな面のほうに向けようとして、面に垂直な力 $-\gamma'$ が働いていることを表しています。

次に、図2.6(b)のように、面が曲がっているとき異方性の効果を考えましょう。面方位 θ 方向の界面が少し出っ張って、その曲率半径が R になったとします。ただし、紙面に垂直な方向には面の傾きはないとし、その方向には単位の長さの面要素を考えます。この出っ張りの両側に、角度 $\pm\delta\theta$ だけずれた二点を E と F とします。弧 EF の長さは $2R\delta\theta$ で、そこには図のように周りから引き伸ばそうとする力と回転させようとする力が働いています。力の総和を線分 EF に平行な成分と垂直な成分に分けて考えましょう。線分 EF に平行な力の成分は

$$[\gamma(\theta+\delta\theta) - \gamma(\theta-\delta\theta)] \cos \delta\theta - [\gamma'(\theta+\delta\theta) + \gamma'(\theta-\delta\theta)] \sin \delta\theta \approx O(\delta\theta^2) \quad (2.16)$$

となります。最後の近似は $\delta\theta \ll 1$ で成り立ち、この方向では力が釣り合っていることを表しています。一方、線分 EF に垂直な力の成分は

$$-[\gamma(\theta+\delta\theta) + \gamma(\theta-\delta\theta)] \sin \delta\theta - [\gamma'(\theta+\delta\theta) - \gamma'(\theta-\delta\theta)] \cos \delta\theta \approx -2(\gamma + \gamma'')\delta\theta \quad (2.17)$$

となります。最後の近似は $\delta\theta \ll 1$ で成り立ちます。これだけの力が長さ $2R\delta\theta$ の突出部に働いているので、紙面に垂直方向には単位の長さを持っていたことを思い出すと、単位面積当たりには

$$-\frac{\tilde{\gamma}}{R} \quad (2.18)$$

の力が出っ張りを押し戻す方向に働いています。ここで

$$\tilde{\gamma} = \gamma + \gamma'' \quad (2.19)$$

は界面スティフネスと呼ばれます。つまり、界面スティフネスは界面を平らに保とうとする復元力に当たります。勿論界面自由エネルギーが等方的な場合は角度での二階微分はゼロですから、スティフネス $\tilde{\gamma}$ は界面張力 γ と同じになります。この復元力が結晶の成長を押し留める役目をしていることは式(2.4)の最後の項に表わされています。

一般的な異方性のある場合には、復元力は曲率 ($\kappa=1/R$) が大きい尖った部分ほど大きく、またスティフネス $\tilde{\gamma}$ の大きいところほど大きくなります。スティフネスは界面自由エネルギーが大きいほど大きいのですが、異方性があるときは角度での二階微分の項も効いてきます。例えば、界面自由エネ

ルギーが

$$\gamma = \gamma_0(1 - \varepsilon \cos 4\theta) \quad (2.20)$$

のような四回回転対称性を持っているとしましょう。 $\varepsilon > 0$ のとき、界面自由エネルギーは $\theta = 0, \pm\pi/2, \pi$ の方向で小さく、その間の $\theta = \pm\pi/4, \pm3\pi/4$ で最大です。一方、スティフネスのほうは

$$\tilde{\gamma} = \gamma_0(1 + 15\varepsilon \cos 4\theta) \quad (2.21)$$

となり、 $\theta = 0$ などの界面自由エネルギーの小さいところで最大となります。つまり、界面自由エネルギーの小さなところでは復元力が大きく、逆に界面自由エネルギーの大きな方向では復元力が弱いことが分かります。

これまで面は一方方向にだけ傾きを変えるととして考えてきました。つまり、図2.6(b)で紙面に垂直な x 方向には傾いていないとしてきました。しかし一般的な曲面はいろいろな方向へ傾いています。そこで曲面を特徴付けるのは曲率半径です。曲面上のある点で、面の法線を含む平面を考えれば、それは無限枚可能です。しかもそのどれもが曲面を垂直に切ります。曲面と平面の交線に接する円の半径が曲率半径です。法線を含む平面が無限枚あったので、曲率半径も無限個あります。そのうち最大の半径 R_1 と最小の半径 R_2 を主曲率半径といいます。この主曲率円を含む二枚の平面は、図2.7に示されているように、直交していることが知られています。この二平面での界面のスティフネスを $\tilde{\gamma}_{11}, \tilde{\gamma}_{22}$ とすると、その点での曲面の復元力は

$$\frac{\tilde{\gamma}_{11}}{R_1} + \frac{\tilde{\gamma}_{22}}{R_2} \quad (2.22)$$

となります。

この復元力の式(2.22)を式(2.4)中の等方的な界面張力による復元力 $2\gamma/R$ に置き換えると、一般的な結晶面の法線成長速度が、

$$V_n = \frac{K(\mathbf{n})}{k_B T} \left[\Delta\mu - a^3 \left(\frac{\tilde{\gamma}_{11}}{R_1} + \frac{\tilde{\gamma}_{22}}{R_2} \right) \right] \quad (2.23)$$

となります。ここで、 \mathbf{n} は界面の法線方向であり、運動論係数 K にも面の方位に依存した異方性があるとしています。

平らな界面を持った結晶は $\Delta\mu = 0$ で液相と熱平衡に達し、成長速度はゼロとなりました。一方、結晶界面が曲がっていると、熱平衡に達するには有限の駆動力

$$\Delta\mu_{\text{eq}} = a^3 \left(\frac{\tilde{\gamma}_{11}}{R_1} + \frac{\tilde{\gamma}_{22}}{R_2} \right) \quad (2.24)$$

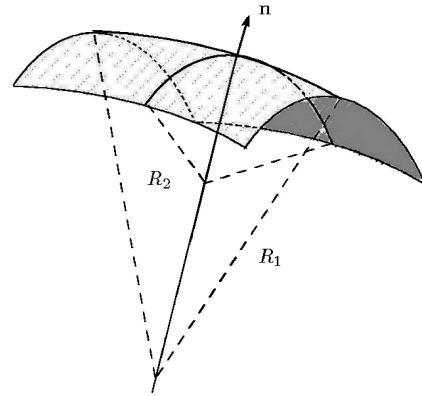


図2.7 曲面の主曲率半径 R_1 と R_2 . \mathbf{n} は界面の法線方向を表す。

が必要となります。過冷却液体からの結晶成長では、駆動力 $\Delta\mu$ は過冷却度 ΔT により式(1.21)のように与えられました。従って、平らな界面の平衡温度、つまり融点温度を T_M^0 とした時、突出部の平衡温度 T_M は

$$T_M = T_M^0 - \frac{\Delta\mu_{\text{eq}}}{\Delta h} \quad T_M^0 = T_M^0 - \frac{a^3}{\Delta h} \left(\frac{\tilde{\gamma}_{11}}{R_1} + \frac{\tilde{\gamma}_{22}}{R_2} \right) T_M^0 \quad (2.25)$$

となります。この式から、界面スティフネスが小さな方向では局所平衡温度 T_M は高く、スティフネスの大きな方向では T_M が低くなります。そこで同じ温度に冷やしても、スティフネスの大きな方向を向いた面に対しては過冷却度が少なく、成長速度が抑えられます。一方、スティフネスの小さな方向を向いた面に対しては過冷却度が高くなり、成長速度は相対的に速くなります。

(次回Ⅲ講は「熱伝導に支配された樹枝状結晶成長」)

★★
齋藤幸夫

1976年 東京大学大学院理学研究科博士課程修了。理学博士
1977年 ドイツ、ユーリッヒ原子核研究所固体物理部門研究員
1983年 慶應義塾大学理工学部物理学科専任講師
1987年 同上 准教授
1998年 同上 教授

専門分野：結晶成長理論、表面物理理論、非平衡統計力学
◎非平衡の系が示す動的な不安定性の理論的研究を進めている。対象は結晶成長にみられる樹枝状結晶はじめ様々な構造や、結晶微斜面上のステップの蛇行や束ね合いといった不安定性などである。

★★