

結晶成長の物理 III

—熱伝導に支配された樹枝状結晶成長—

齋藤 幸夫*

3.1 はじめに

これまで結晶の成長は駆動力に比例して起きると仮定してきました。つまり、液体の温度は均一で、結晶の界面はこちらが想定した温度に過冷却されていると仮定されていました。しかし、結晶化すると、凝固に伴う潜熱が発生することは第一回の講義で述べたとおりです。すると、成長界面付近には熱が溜まり、比熱で割っただけの温度上昇がおきます。もし余りにたくさん熱が出て界面温度が上がりすぎれば、結晶が融けるかもしれません。そこでこの界面に溜まってくる潜熱を液体全体に逃がしてやる必要があります。この、熱いところから冷たいところへの熱の不可逆的な流れは熱伝導と呼ばれます。

実は熱伝導が支配する結晶成長では、平らな界面が一定速度で成長することができません。しかし、平らな界面は不安定で、界面の一部が出っ張るとその成長速度は周りより大きくなり、ますます突き出していきます。この尖った部分は一定速度で成長できるようになります。ただ、とがった部分の側面も平らでいることは不安定なので、僅かな揺らぎで横枝を出すようになります。このように二次、三次と横枝を出した結晶は樹の枝に似ているので、樹枝状結晶と呼ばれます。今回は、この樹枝状結晶について学びましょう。

3.2 熱伝導方程式

液相中の温度が場所によって変わっている $T(\mathbf{r})$ と、温度勾配

$$\nabla T(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial T(x, y, z)}{\partial x}, \frac{\partial T(x, y, z)}{\partial y}, \frac{\partial T(x, y, z)}{\partial z} \right) \quad (3.1)$$

ができます。熱は高温部から低温部へ流れるというのが熱力学第二法則の教えですから、熱の流れ \mathbf{J} が温度勾配に比例していると想定できますので、

$$\mathbf{J} = -k\nabla T(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

と書かれます。ここで k は熱伝導率です。一方、液体中の温度 T のところには単位体積当たり $(c_p/a^3)T$ の熱(またはエントルピー)が蓄えられています。ここで c_p は分子当たりの定圧比熱で、 a を分子の大きさとして、 c_p/a^3 は単位体積当たりの定圧比熱に当たります。この蓄えられた熱量の時間変化は周りからの熱の出入りで決まるので、ある場所の温度の時間変化は

$$\frac{c_p}{a^3} \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (3.3)$$

と表されます。ここに熱流の表式(3.2)を代入すると、温度の時間変化が空間変化から決まることを表す熱伝導方程式

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \nabla^2 T = D_T \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (3.4)$$

となります。ここで、

$$D_T = ka^3/c_p \quad (3.5)$$

は温度伝導率(または熱拡散率、または温度拡散率)と呼ばれます。

3.3 結晶界面での境界条件

平らな界面の融点温度 T_M^0 より低い温度、 T_∞ に冷やされた過冷却液体の中で、結晶が潜熱を放出しながら成長しています。潜熱のために結晶表面で温度は T_∞ より上がり、界面

* 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 III: Dendritic Growth Controlled by Heat Conduction; Yukio Saito (Department of Physics, Keio University, Yokohama)

Keywords: undercooled melt, heat conduction, diffusion length, morphological instability, Mullins-Sekerka instability, dendritic growth, Ivantsov parabola, fractal

2009年10月26日受理

のある点の温度は T_i だとしましょう。この点で界面が曲がっていると、そこでの平衡温度は界面張力の影響を受けて式(2.25)のように T_M に変わります。すると界面での過冷却度は $T_M - T_i$ で与えられます。界面の成長速度が界面過冷却度に比例するというウイルソン-フレンケル則で定まると想定すれば、法線 n の方向の成長速度 V_n は

$$V_n = K_T \frac{T_M - T_i}{T_M^0} \quad (3.6)$$

と書かれます。

一方、結晶面が法線 n 方向に速度 V_n で成長すると、界面からは毎時間単位面積当たり $V_n \Delta h / a^3$ の熱が発生しています。結晶が定常的に一定速度で成長するためには、発生した潜熱を法線方向への熱の流れ $n \cdot J$ で運び去らなければなりません。そこで、

$$V_n \Delta h / a^3 = -k(n \cdot \nabla) T(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

という、エネルギー保存則が成り立ちます。式(3.6)と(3.7)は結晶界面での温度場の境界条件を与えています。一方、結晶界面から遠く離れた液体深部では、潜熱の効果はないでしょうから温度は T_∞ となっているはずで

3.4 平らな界面を持つ結晶の成長

xy 面と平行で平らな界面を持った結晶が z 方向に一定速度 V で成長することができるかどうか考えてみましょう。 x, y 方向には一様なので、温度の空間変化は z 方向にしかありません。

しかも一定速度 V で結晶が定常成長していれば、温度は $z' = z - Vt$ だけの関数でしょう。

$$T(x, y, z, t) = T(z') \quad (3.8)$$

したがって温度の時間変化と空間変化はそれぞれ

$$\frac{\partial T(z')}{\partial t} = \frac{dT}{dz'} \frac{\partial z'}{\partial t} = -V \frac{dT}{dz'}, \quad \frac{\partial T(z')}{\partial z} = \frac{dT}{dz'} \frac{\partial z'}{\partial z} = \frac{dT}{dz'} \quad (3.9)$$

となります。これを熱伝導方程式に代入すると、

$$-V \frac{dT}{dz'} = D_T \frac{d^2 T}{dz'^2} \quad (3.10)$$

となります。この微分方程式を解いて、結晶界面での温度が T_i であり、液相深く ($z' \rightarrow \infty$) では温度が過冷却された T_∞ に近づくことを満たす解を求めると、

$$T(x, y, z, t) = T_i + (T_\infty - T_i)(1 - e^{-V(z-Vt)/D_T}) \quad (3.11)$$

となり、図3.1のように振る舞います。ここで、温度の拡散長を

$$l_D = \frac{2D_T}{V} \quad (3.12)$$

と定義すれば、それは結晶界面近くで温度変化の起きている長さの目安を与えています。

上の温度分布から、界面での熱流 J は

$$J = -k \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=Vt} = -kV \frac{T_\infty - T_i}{D_T} = -(c_p/a^3) V (T_\infty - T_i) \quad (3.13)$$

となります。最後の表式には熱伝導率 k と温度伝導率 D_T の

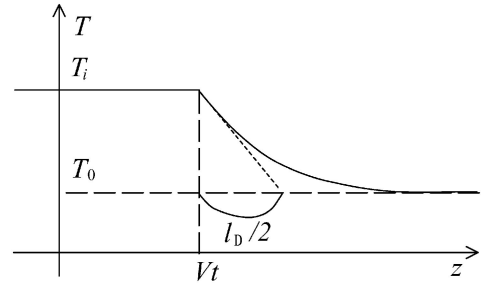


図3.1 過冷却液体中を成長する平らな結晶前面の温度分布。液相深部の温度は融点温度より低い T_0 に設定されていても、潜熱のために界面温度は T_i と高くなる。温度変化の起きている領域は、結晶の成長速度を V として $l_D = 2D_T/V$ 程度の広がりを持つ。

関係(3.5)を用いました。これが毎時間単位面積当たりが発生する潜熱を運び去るということから、式(3.7)に代入して

$$V \Delta h / a^3 = -(c_p/a^3) V (T_\infty - T_i) \quad (3.14)$$

なので、界面での温度が

$$T_i = T_\infty + \frac{\Delta h}{c_p} \quad (3.15)$$

と定まります。つまり、平らな結晶界面では潜熱により加熱される分 $\Delta h/c_p$ だけ液体の奥深部の T_∞ より高温になっています。平らな界面の融点温度は T_M^0 ですので、ウイルソン-フレンケル則の式(3.6)によって結晶成長速度が決まるとして、この界面温度の表式を代入すると

$$V = K_T \frac{T_M^0 - T_\infty - (\Delta h/c_p)}{T_M^0} = K_T \frac{\Delta h}{c_p T_M^0} (\tilde{\Delta} - 1) \quad (3.16)$$

となります。ここで $\tilde{\Delta}$ は結晶面から遠く離れた所での液体の過冷却温度 $T_M^0 - T_\infty$ を潜熱による温度上昇 $\Delta h/c_p$ で割って無次元化した過冷却度

$$\tilde{\Delta} = \frac{T_M^0 - T_\infty}{\Delta h/c_p} \quad (3.17)$$

です。ここで、運動論の係数 K_T は速度の次元を持ち、 Δh や $c_p T_M^0$ はエネルギーの次元を持つことに注意しておきましょう。

ここで不思議なのは、液体は過冷却していて融点温度より低くても $\tilde{\Delta} \leq 1$ では結晶成長速度の式(3.16)が負になってしまいます。これでは結晶は融けてしまいます! 実際は $\tilde{\Delta} \leq 1$ では式(3.15)から、結晶界面温度 T_i は融点温度を越えてしまっているのです。それはありえないでしょう。では何がいけないのでしょうか? それは結晶が平らな界面を持ったまま一定速度で定常成長しているという前提が悪かったのです。

3.5 球状結晶核の成長

では平面でない、しかも簡単な結晶界面の形として、球形を考えてみましょう。ただし、界面自由エネルギーが異方的だと結晶の形にもその効果が表れるでしょうから、以下では界面自由エネルギーが等方的で $\tilde{\gamma}_{11} = \tilde{\gamma}_{22} = \gamma$ の場合を考えま

す。この球表面から発生した潜熱は周りの液体の中に広がって放射されるので、平面界面ほど熱くなることはないと思われます。

結晶は半径が R の球の形をしているとします。結晶の成長はゆっくりなので、その間に温度はすばやく時間変化して、熱伝導方程式は定常的な

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \nabla^2 T = 0 \quad (3.18)$$

になっていると想定できます。さらに、結晶が球形なので周りの温度場は球の中心からの距離 r だけに依っているでしょう： $T = T(r)$ 。すると球の周りの温度分布は、極座標で書いた定常熱伝導方程式

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) = 0 \quad (3.19)$$

を満たします。これを解けば、結晶界面で T_i 、液体深くで T_∞ となる温度場は

$$T(r) = T_\infty + (T_i - T_\infty) \frac{R}{r} \quad (3.20)$$

と求められます。半径 R の球面の平衡温度 T_M は界面張力のために T_M^0 より少し下がる(2.25)ので、ウィルソン-フレネル則に従う成長速度は

$$\frac{dR}{dt} = K_T \frac{T_M - T_i}{T_M^0} \quad (3.21)$$

となります。一方、温度分布が式(3.20)のように分かれば放射状に流れ出る熱流は

$$-k \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=R} = k \frac{T_i - T_\infty}{R} \quad (3.22)$$

となります。するとエネルギー保存則の式(3.7)から決まる半径の増加速度は

$$\frac{dR}{dt} \Delta h / a^3 = D_T (c_p / a^3) \frac{T_i - T_\infty}{R} \quad (3.23)$$

のはずです。半径の増加速度に対する二つの式(3.21)と(3.23)は等しいはずなので、界面の温度が

$$T_i = \frac{T_\infty}{1 + (K_T R / D_T) (\Delta h / c_p T_M^0)} + \frac{T_M}{1 + (D_T / K_T R) (c_p T_M^0 / \Delta h)} \quad (3.24)$$

と定まります。温度伝導率 D_T が非常に大きいと、 $K_T = 0$ と見なしてよく、そのとき界面温度は液体深部の温度と等しくなります： $T_i = T_\infty$ 。一方、熱伝導度が非常に悪いと、 $D_T = 0$ と見なして界面温度は $T_i = T_M = T_M^0 (1 - 2\gamma a^3 / \Delta h R)$ のように、式(2.25)で与えられた曲がった界面での熱平衡温度 T_M に等しくなります。界面温度(3.24)を式(3.21)に代入すれば、成長速度は

$$\frac{dR}{dt} = K_T \frac{(T_M - T_\infty) / T_M^0}{1 + (K_T R / D_T) (\Delta h / c_p T_M^0)} = \frac{D_T \tilde{\Delta}}{R + d_K} \left(1 - \frac{R_c}{R} \right) \quad (3.25)$$

となります。ここで、 $\tilde{\Delta}$ は式(3.17)で定義した無次元化された過冷却度、 R_c は式(2.6)で定義した臨界核半径であり、 $d_K = (D_T / K_T) (c_p T_M^0 / \Delta h)$ は運動論の長さと呼ばれる新しい長さです。式(3.25)より、結晶核は半径が R_c 以上でない

成長できません。 R_c を超えてもまだ結晶核が小さくて、 R が d_K に比べて無視できる場合には、半径は

$$\frac{dR}{dt} \approx K_T (1 - T_\infty / T_M^0) \quad (3.26)$$

のように一定の速度で増加できます。けれどもやがて結晶核半径 R が大きくなって運動論の長さ d_K を超え、式(3.25)の分母の d_K が無視できるようになると、熱伝導が支配的となって

$$\frac{dR}{dt} \approx D_T \frac{\tilde{\Delta}}{R} \left(1 - \frac{R_c}{R} \right) \quad (3.27)$$

となります。このときは、半径が大きくなると成長速度が半径に反比例して小さくなっていきます。実際、式(3.27)で R_c の項を無視して解けば、半径は

$$R^2 = R_0^2 + (2D_T \tilde{\Delta}) t \quad (3.28)$$

のように時間変化します。ここで、 R_0 は時刻 $t=0$ での結晶核半径です。この解から、成長速度は時間がたつと $t^{-1/2}$ のように遅くなって、速度一定という定常成長は不可能だということが分かります。半径無限大の球面は平面と見なせますから、前の節で見たように平面の定常成長が不可能だということに対応しています。

ここで、後で重要になってくる式(3.27)の一つの解釈に触れておきましょう。結晶の成長速度 $V = dR/dt$ からは式(3.12)により拡散長 $l_D = 2D_T/V$ が決まりました。それと結晶の曲率半径 R との比は、ペクレ数 Pe という無次元量を定義します。

$$Pe = R/l_D = VR/2D_T \quad (3.29)$$

表面張力の効果がないとして $R_c = 0$ とし、熱伝導だけで支配された球状結晶核の成長を考えれば、式(3.27)から

$$Pe = \tilde{\Delta}/2 \quad (3.30)$$

のように、ペクレ数は無次元の過冷却度だけで決まることが分かります。これは一般的に界面張力を無視して熱伝導だけで支配された結晶成長で期待される関係の一例になります。つまり、界面張力がないと、結晶の形を特徴づける長さは先端曲率半径 R しかなく、成長速度を特徴づける長さは拡散長 l_D しかないのですが、過冷却度は $\tilde{\Delta}$ に無次元化されてしまうため、同じく無次元量であるペクレ数 Pe しか決められないのです。

3.6 界面不安定性

これまでで、液相が過冷却されていても熱伝導が結晶成長を支配している場合、平らな界面や球状の結晶は一定速度で定常成長できず、やがて止まってしまうことが分かりました。しかし、過冷却になっているのだから結晶は何らかの形で成長するはずでしょう。ということは、平らな界面や球形結晶は不安定な形だということになります。この不安定性を調べれば、結晶がどんな形になるかが分かってくるでしょう。

熱伝導が支配的な場合を考察するので、界面カイネティクスは十分速いと想定します($K_T = \infty$)。また、話を簡単にするため、まず界面張力の効果はないものとします($\gamma = 0$)。

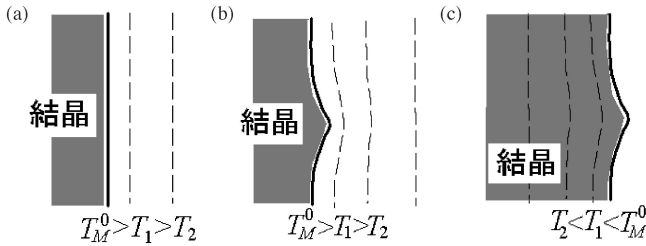


図3・2 (a, b) 過冷却液体からの結晶成長では、液相中に温度分布ができる。界面が(a) 平らな場合と(b) 出っ張った場合の等温度線分布。(c) 結晶側が過冷却されていると結晶中に温度変化が生じる。

式(3-11)により、平らな結晶界面の前方では温度分布は x, y の値に依りません。そこで、等温度面は図3・2(a)の様に結晶界面に平行となります。温度勾配は界面に垂直で、その大きさは一様で、界面のどこでも同じです。そのため平らな界面のどこも同じ速さで成長することになります。

ここで界面の一部が図3・2(b)のように出っ張ったとしましょう。式(3-24)から、 $K_T = \infty$ で $\gamma = 0$ ならば界面の温度 T_i は、丁度融点温度 T_M^0 に等しくて一定です。すると、等温度面は結晶に押し出されて図3・2(b)の様に結晶先端付近で密になります。ということは、尖りの先端付近で温度勾配が急になるということなので、熱流 \mathbf{J} (3.3) が大きくなり、潜熱を大量に逃がすことができます。そこで、出っ張り部分で結晶は周りより速く成長するようになります。これでは出っ張り部分は益々突き出していくことになります。そこで平らな結晶面は不安定で、凸凹になっていくでしょう。拡散場に伴うこのような界面不安定性を、最初に指摘した研究者の名前を取ってマリンズ-セケルカ不安定性と呼びます⁽¹⁾。

液体の方が過冷却されているときに、成長する結晶界面が不安定になることが分かりました。では、結晶の方が過冷却されている場合には、界面の安定性はどうなるでしょう。結晶側が冷えているので、今度は図3・2(c)のように結晶内に温度勾配ができます。平らな結晶界面の場合には、やはり等温線は界面に平行になっているので、界面全ての点で同じ速さで成長します。そこで、界面の一部が融液中に少し突き出たとしましょう。前の場合と同じく結晶界面は等温面なので、今度は図3・2(c)のように突き出た部分の近くで等温面の間隔が開いてしまいます。つまり温度勾配がゆるくなり、周りよりも発生した熱を除去しにくくなります。そのため、突出部の速度は遅くなります。したがって、いったん突き出した部分も、やがて周りに追いつかれて、平らな結晶界面に戻っていくことになります。結晶を冷やした場合は、平らな界面が安定ということになります。

このように、界面の安定性は過冷却度がどちらにつけられているかによって変わります。潜熱を逃がす熱流の方向と結晶の成長方向が一致していれば界面は不安定となり、逆に二つの方向が互いに逆向きであれば平らな界面が安定となります。

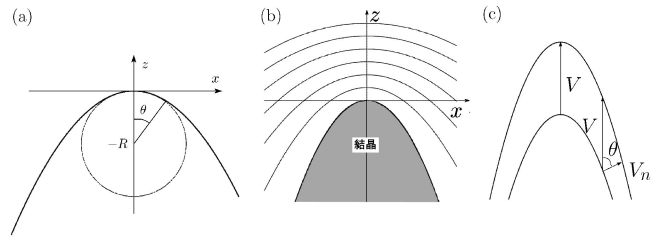


図3・3 (a) 放物型結晶の先端付近の様子。(b) 液相中の等温度線。(c) 定常成長中の結晶。

3.7 放物面体結晶

さて、過冷却液体中では界面が不安定となり、凸凹となって突き出しますが、その後界面はどんな形になるのでしょうか。ずんずん突き出していけば、やがて針のように尖った結晶になるでしょう。その先端が常に一定速度で成長するためには、先端の曲率半径が一定であれば良さそうです。界面張力がない場合、回転放物面をした針状の結晶が定常に成長できることをイヴァンツォフを見つけました⁽²⁾。先端の曲率半径が R の放物型結晶が z 方向に一定の速度 V で成長していると、その形は

$$z = Vt - \frac{x^2 + y^2}{2R} \quad (3.31)$$

のように書かれます。ここで、先端の曲率半径が R であることを、以下のような二次元の場合に確かめてみましょう。

図3・3(a)には xz 空間で $(x, z) = (0, -R)$ に中心を持ち、半径 R の円が破線で描かれています。この円の上で、 z 軸から僅かに角度 θ 傾いた点の x 座標は $x = R \sin \theta \approx R\theta$ です。一方、 z 座標の方は $z = -R(1 - \cos \theta) \approx -R\theta^2/2$ です。したがって、 θ を消去して得られる放物線 $z = -x^2/2R$ は、その頂点 $(0, 0)$ で今の円に接しています。つまり、この放物線 $z = -x^2/2R$ の先端曲率半径は R となります。これを z 軸の周りに回転すると回転放物面体の表面式(3.31)となり、その先端には半径 R の球が内接します。

さて、式(3.31)で与えられるイヴァンツォフの回転放物面体は、界面張力がない場合は、丁度融点温度 T_M^0 の等温度面になっています。液相の中では等温度面は、図3・3(b)のように z 軸を回転軸とする一連の回転放物面となります。ただし、結晶先端から離れるほど等温度面の曲率半径は大きくなっていきます。それで、放物面体結晶の裾野へ行くほど等温度面の間隔が開き、温度勾配がゆるくなります。従って、裾野での熱流は小さく、結晶の法線成長速度 V_n は図3・3(c)のように小さくなっています。けれども、 z 方向へ射影すると、その成長速度は先端と同じ $V = V_n / \cos \theta$ になって、結晶全体が一樣に z 方向へ成長する定常成長が可能なのです。ただし、熱の発生量は法線成長速度 V_n に比例しているので、放物面体結晶の裾野では潜熱の発生が少なく、先端で集中的に発生するだけなので、液相全体が過熱してしまうようなことは避けられています。

それでは結晶の成長速度 V や曲率半径 R は過冷却度 T_M^0

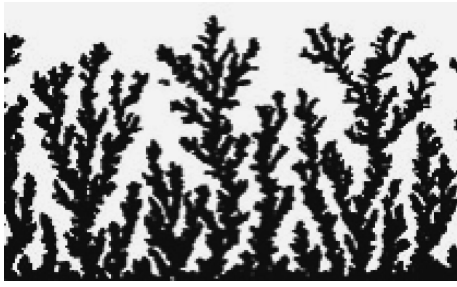


図3・4 銀の金属葉結晶. 硝酸銀水溶液に銅板をつけるとその端から成長する.

$-T_\infty$ でどのように定まるのでしょうか. 熱伝導に支配された結晶の成長で界面張力がない場合, 速度や形を決めるパラメーターとしては, 温度伝導率 D_T や潜熱による温度上昇 $\Delta h/c_p$ と過冷却度の比である無次元過冷却度 $\tilde{\Delta}$ しかありません. しかし無次元量である $\tilde{\Delta}$ だけでは, 無次元量しか決めることができません. 今の場合, 先端曲率半径 R と成長速度 V の積に比例して, 式(3・29)で定義されたペクレ数 Pe が決められるべき無次元量となります. 詳しい計算に依り, 両者の間にはイヴァンツォフの関係

$$\tilde{\Delta} = Pe e^{Pe} E_1(Pe) \approx -Pe \ln Pe \quad (3\cdot32)$$

が成り立つことが示されています. ここで,

$$E_1(Pe) = \int_{Pe}^{\infty} (e^x/x) dx$$

は積分指数関数という関数です. 二番目の近似は小さな過冷却度 $\tilde{\Delta}$ で成長速度も小さく, したがってペクレ数も小さい時に成り立つものです.

このイヴァンツォフの関係から, 過冷却度 $\tilde{\Delta}$ が決まれば R と V の積 $Pe = VR/2D_T$ が決まります. しかし, R と V の値は個別には決まりません. それどころか, R が小さいほど V が大きいので, 大きな曲率半径を持つ先端からより曲率半径が小さな部分が飛び出せば, その方が成長速度が速くてどんどん尖っていきます. その結果, 平らだった結晶も尖って細分化された結晶形になってしまうでしょう. この結果は前の節でも述べたように, 熱伝導だけで支配された結晶の成長では界面が不安定であるという結論からも当然予測されるものです. 実際, 硝酸銀水溶液中に銅板をつけたときに見られる銀の結晶は図3・4のような不規則で細分化された結晶となり, この構造はフラクタルと呼ばれています⁽³⁾.

3・8 界面張力の効果

熱伝導を考慮しただけでは, 過冷却度を与えても放物面体の形をした結晶の成長速度や形が一つには決められません. それどころか界面が不安定でどんどん細かく不規則な形になってしまいそうです. では, どうして規則的な樹枝状結晶ができるのでしょうか? その役割をしているのが界面張力です.

第二回目の講義で述べたように, 界面スティフネスは結晶

面を平らに戻そうという復元力として働きます. ここではまず界面自由エネルギー γ が等方的という簡単な場合で考えましょう.

界面張力があると, 式(2・7)

$$d_T = \frac{c_P T_M^0 \gamma a^3}{\Delta h^2} \quad (3\cdot33)$$

で定義された毛管長 d_T という長さが導入されました. 放物型結晶の先端部分が一定の曲率半径と速度を持って成長しているとして, まず先端部分を球形結晶で近似して考えて見ましょう. 球形結晶に対して界面張力の効果を含んだ成長速度は式(2・6)で与えられていました. これを先端曲率半径 R や毛管長 d_T と式(3・12)で定義された温度拡散長 $l_D = 2D_T/V$ 等の長さを使って記せば,

$$\tilde{\Delta} = \frac{2R}{l_D} + \frac{2d_T}{R} \quad (3\cdot34)$$

と書き換えられます. この式は結晶成長の駆動力 $\tilde{\Delta}$ が第一項目のような実際の成長速度 V に使われるだけでなく, 第二項目のように表面復元力にも配分されることを表しています. 曲率半径 R が大きくて, 過冷却度を第一項目の成長速度にばかり使えば, 復元力が失われて界面が不安定になります. 一方, R を小さくして第二項目の復元力にばかり駆動力を振り向ければ, 成長が遅くなってしまいます. そこで過冷却度を両方の効果に均等に振り分けるような R が良いと思われれます. この時, $\tilde{\Delta}$ は最小となります. つまり

$$\frac{2R}{l_D} = \frac{2d_T}{R} = \frac{\tilde{\Delta}}{2} \quad (3\cdot35)$$

が最適な成長状態になるでしょう. ここで, 毛管長 d_T と温度拡散長 l_D の相乗平均

$$\lambda_s = \sqrt{l_D d_T} \quad (3\cdot36)$$

を安定化の長さとして定義すると, 球結晶の場合には $R = \lambda_s$ となります. もっと一般的に曲率半径と安定化の長さの比の二乗

$$\sigma = \frac{\lambda_s^2}{R^2} = \frac{2d_T D_T}{R^2 V} \quad (3\cdot37)$$

を安定性のパラメーターとして定義すれば, この値は過冷却度 $\tilde{\Delta}$ に依らず, 一定の値をとるのではないかと想定されます. 例えば球形の結晶では $\sigma = 1$ と期待されます. 一方, サクシノニトリルの樹枝状結晶に対する実験からは, σ はほとんど過冷却度に依らず, $\sigma \approx 0.02$ という一定値となることが確かめられています⁽⁴⁾.

過冷却度 $\tilde{\Delta}$ から先端曲率半径 R と成長速度 V の積であるペクレ数 Pe が式(3・32)のように定まります. 一方, 安定化のパラメーター σ から R^2 と V の積が式(3・37)のように定まるので, R と V はそれぞれに

$$R = \frac{d_T}{\sigma Pe}, \quad V = 2\sigma Pe^2 \frac{D_T}{d_T} \quad (3\cdot38)$$

と一つに定まります. 過冷却度が小さく成長速度が遅いときには, ペクレ数は過冷却度と式(3・32)の近似式のように関係しているので, 成長速度 V と先端曲率半径 R は

$$R \sim \frac{1}{\tilde{\Delta}}, \quad V \sim \tilde{\Delta}^2 \quad (3\cdot39)$$

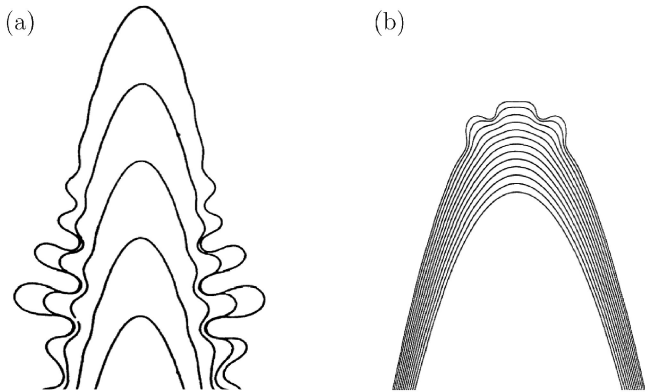


図3・5 樹枝状結晶成長の数値シミュレーション. 界面自由エネルギーが(a)異方的, (b)等方的な場合⁽⁵⁾.

のような過冷却度 $\bar{\Delta}$ 依存性を示します. そこで温度が低くて過冷却度 $\bar{\Delta}$ が大きいほど樹枝状結晶先端は尖り, その成長速度は速くなります.

3・9 異 方 性

ところで前にも述べたとおり, 結晶には異方性があり, それは界面自由エネルギーに反映されていました. 結晶界面が温度場中で不安定性を起こす時に, この異方性はどのような役割をしているのでしょうか.

界面自由エネルギーにより界面を平らに戻そうという復元力は, 自由エネルギーそのものではなく, 前講の2.5節で導入された界面スティフネス $\tilde{\gamma}$ によって表されます. そして, 界面自由エネルギーが小さい特異面近くではスティフネスは大きく, 逆に特異面の間の界面自由エネルギーが大きな面ほどスティフネスは小さいことが分かっていました. そこで特異面とそうでない面と両方に同じ過冷却度の駆動力を与えれば, 当然スティフネスの小さい面のほうが成長速度が速くなります. したがって, スティフネスの小さな非特異面の方向に成長する放物型結晶の方が安定だと考えられます. 実際, 計算機を用いた数値解析では, 図3・5(a)に示されているように, スティフネスの小さな方向へ伸びる結晶は一定速度で安定に成長することが確かめられています⁽⁵⁾.

一方, 界面張力に異方性がなければ, 結晶がどちらへ成長しても同じ速度で成長できるため, 僅かの揺らぎで尖った部分ができればそちらへ成長の向きを変えると期待されます. 従って結晶先端は安定でなく, 先端分裂を起こしてしまうと予想されます. これも計算機を用いた数値解析でシミュレートされ, 図3・5(b)に示されるように, 界面自由エネルギーに異方性がないと先端分裂が起きる事が確認されています⁽⁵⁾.

式(2・20)のような界面自由エネルギーの異方性 ε を持つ結晶に対する詳しい理論解析によると, 安定性のパラメータは

$$\sigma = \sigma_0 \varepsilon^{7/4} \quad (3\cdot40)$$

と定まると予想されています⁽⁶⁾.

3・10 樹 枝 状 結 晶

これまで熱伝導により潜熱を逃がす過程が結晶の成長を支配する場合, 界面張力の大きな方向へ突起を持った放物型の針状結晶が安定に定常成長できることを説明してきました. しかし, 針の側面が平らであればやはり僅かな界面の揺らぎに対して不安定です. そのため, 側面が広くなれば界面不安定性を生じ, ここから突起を伸ばして横枝, つまり二次枝を作ります. 横枝が大きくなれば, さらに三次の横枝を出すかもしれません. このようにして, 結晶は何重もの横枝の付いた樹枝状結晶となっていきます. 樹枝状結晶が発生する潜熱は, 速度に逆比例する拡散長程度の範囲内の液相の温度を上げますが, それよりも離れた場所の温度は低いままに保たれています. 従って, もしそこに二次枝があればやがて樹枝状結晶の主枝として一定速度を持った定常成長を開始するでしょう. このような一次枝の間隔は拡散長, ひいては成長速度や過冷却度, 液相中の熱伝導率などの情報を与えることと思われる. また, 横枝の間では過冷却度の奪い合いをするため, 一旦できた枝も他の枝との競争に敗れて消えてしまうこともあります. これらの点も色々な実験がなされています.

最後に, 雪は水蒸気からできた水の結晶ですが, その枝はファセットをもった平坦面で囲まれています. このようなファセット面を持つ樹枝状結晶の成長速度や形態については, まだ満足のゆく理論はないように思われます.

(次回Ⅳ講は「溶液からの結晶成長」)

文 献

- (1) W. W. Mullins and R. F. Sekerka: *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 444-451.
- (2) G. P. Ivantsov: *Dokl. Akad. Nauk USSR*, **58**(1947), 1113.
- (3) 松下 貢: フラクタルの物理 1, フラクタルの物理 2, 裳華房, (2002).
- (4) S. C. Huang and M. E. Glicksman: *Acta Metall.* **29**(1981), 701-716.
- (5) Y. Saito, G. Goldbeck-Wood and H. Müller-Krumbhaar: *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1541-1543 and *Phys. Rev.*, **A38**(1988), 2148-2157.
- (6) E. Brener and V. I. Mel'nikov: *Adv. Phys.*, **40**(1991), 53-97.

★★
 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.
 ★★★