

結晶成長の物理 V

—方向性凝固での界面不安定性—

齋 藤 幸 夫*

5.1 はじめに

前回は一様に過冷却された溶液から合金結晶が成長してくる場合を考えました。そして、濃度拡散に支配された成長では、やはり平坦な結晶界面が不安定で、融液成長の場合と同じく樹枝状結晶になってしまうだろうと結論しました。

しかし、溶液の中に温度勾配をつけて、高温側が溶液、低温側が結晶になるように設定しておけば、間の界面は平坦になるのではないかと期待されます。例えば図5.1に示されているように、薄い容器(ヘリー・ショー・セルと呼ばれます)の左を低温、右を高温にしておきます。この容器を温度勾配の中で低温側に移動させると、結晶を成長させられます。また移動速度を変えることで結晶成長速度も制御できます。このような結晶成長のさせ方を一方向凝固または方向性凝固と言います。このとき、低温側で成長する結晶の一部が溶液側に突き出しても、高温では溶けるため、界面不安定性が起きないのではないかと期待されます。こういった、温度勾配のある中で結晶の一方向凝固を行っている例はブリッジマン法に

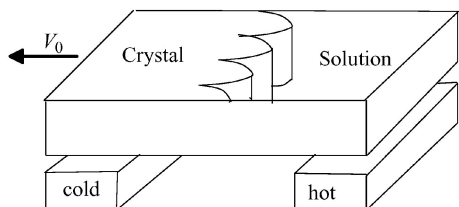


図5.1 ヘリー・ショー・セル中の溶液からの結晶の方向性凝固。液体の入ったセルを温度勾配の中で低温側に引っ張ると、結晶が一定速度で成長する。

よる結晶成長です。そこでは、金属材料を坩堝の中に入れ、炉の中で溶解した後、炉または坩堝を移動することで試料の片側を冷却して、単結晶を成長させています。また、全体の温度が下がるだけでも結晶は成長することができます。

さてこのときに、本当に平らな界面のまま結晶が成長できるかどうかを考えてみましょう。

5.2 温度勾配

図5.2(a)の平衡相図を持つ二成分系で、濃度 C_∞ の溶液から合金結晶が成長することを考えます。溶液の z 方向に一定の温度勾配を設定して、正の z の方の温度を高くします。また、 x, y 方向には温度は一様だとします。すると高温側に溶液が、低温側に結晶ができて、その間の界面は平坦になるでしょう。ここで結晶を一定速度で低温側へ引っ張れば、結晶は引っ張り速度と同じ速度で成長していくでしょう。このような結晶の成長のさせ方が、一方向凝固または方向性凝固でした。

さて、結晶の成長とともに発生する潜熱は冷えた結晶側に流れていくので、第3講3.6節で議論したように、熱伝導が支配的なら平らな界面は安定のはずです。しかも、一般に熱伝導は物質拡散に較べて十分に速いので発生した潜熱はすぐに除去され、温度分布は外から設定した一定勾配になっていると想定して構わないでしょう。更に、溶液と結晶とで熱伝導率が余り変わらないので、溶液中と結晶中とで温度勾配は等しいと近似しましょう。つまり、温度分布は結晶化の程度に依らず

$$T(z) = T_0 + G_T z \quad (5.1)$$

のように一定勾配 G_T で決まっているとします。この仮定は

* 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 the Crystal Growth V: Morphological Instability during Directional Solidification; Yukio Saito (Department of Physics, Keio University, Yokohama)

Keywords: dilute solution, directional solidification, Hele-Shaw cell, constitutional supercooling, morphological instability, cell-dendrite transition, absolute stability

2009年10月26日受理

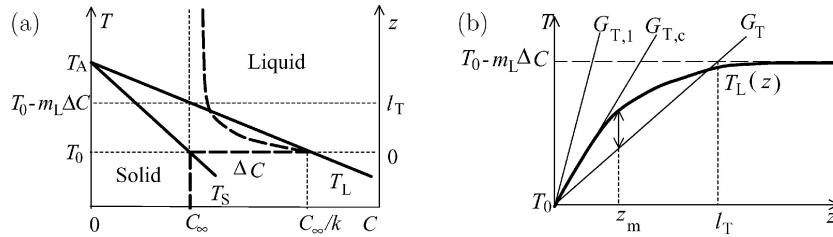


図5.2 (a) 希薄合金結晶の濃度-温度(z 座標)相図. 破線は方向性凝固中の溶液内での濃度 C と温度 T の関係を表す. (b) 溶液中の実際の温度分布 $T = T_0 + G_T z$ と液相線の温度 T_L . 温度勾配が臨界値 $G_{T,c}$ より緩やかだと, 結晶前面 l_T 程度の範囲に T が T_L より低いという組成的過冷却が生じる.

温度分布が結晶の位置に依らないため問題を非常に簡単化します. なお, T_0 は z 軸の原点での温度ですが, この選び方は以下のようにします.

まず物質保存則を満たす為には, 結晶中の濃度は溶液深くの濃度と等しくなければいけません. そこで, 出来上がる結晶の濃度は C_∞ となるでしょう. もし結晶と溶液の間の界面で原子の取り込みが非常に早く, $K_c \rightarrow \infty$ とみて良ければ, 界面での溶液側の濃度 C_i は平衡濃度に等しいでしょう. (これを局所平衡といいます.)すると濃度 C_∞ で平らな界面を持つ合金結晶と共存する溶液は $C_i = C_\infty/k$ の濃度を持つはずです. すると結晶と溶液とが熱平衡にあって共存する温度は, 式(4.29)や図5.2(a)から分かるように,

$$T_0 = T_A + m_L \frac{C_\infty}{k} = T_A + m_S C_\infty \quad (5.2)$$

となります. ここで, 純粋 A 物質 ($C=0$) のバルクの融点温度を T_A としています. また, 液相線や固相線の傾き m_L, m_S は図5.2(a)の場合, 負です. 式(5.1)中の温度 T_0 を式(5.2)のものに選べば, 局所平衡を満たしながら定常成長する平らな結晶界面の位置が z 座標の原点 $z=0$ になります. そして, 結晶界面では

$$\Delta C = \left(\frac{1}{k} - 1 \right) C_\infty \quad (5.3)$$

の濃度の跳びができます.

一方, 決まった濃度の溶液がただ一つの相として可能な温度の最低値が液相線(4.29)でした. 溶液濃度が C_∞ のときは, その温度は $T_A + m_L C_\infty = T_0 - m_L \Delta C$ となります. 設定されている温度(5.1)がこの温度になる位置は, z が熱的長さ

$$l_T = \frac{|m_L| \Delta C}{G_T} \quad (5.4)$$

だけ界面から離れたところでは. (図5.2(a)の右の軸を参照). すると, 界面から l_T 以上離れると溶液の温度は十分高く液相が安定だと言えます. でも次の節で調べるように, 成長中の界面の近くでは不安定性が生じることがあります.

5.3 組成過冷却

さて, 溶液と結晶の入った坩堝を一定速度 V_0 で低温側 ($z < 0$) の方向に引っ張りましょう. (または炉を速度 V_0 で $z >$

0 の方向に引っ張っても良いし, 全体の温度を $G_T V_0$ の割合で下げても同じです.)すると, 温度 T_0 の所で速度 V_0 で結晶化が進行します. このように, 結晶の成長速度が外から制御できるわけです. 実験室から見れば温度分布は式(5.1)のままですが, 溶液の入った坩堝は速度 $-V_0$ で負の z 方向に動いているので, 溶液の濃度変化は実験室系で見れば

$$\frac{\partial C}{\partial t} = V_0 \frac{\partial C}{\partial z} + D_c \nabla^2 C = 0 \quad (5.5)$$

となります. 最後の等式は, 結晶が一定の成長速度 V_0 で成長していて, 濃度場の時間変化がない定常状態なので成り立ちます. この定常的な拡散方程式(5.5)を解くと, 平らな結晶界面の前面の溶液中の濃度分布が

$$C(z) = C_\infty + (C_\infty/k - C_\infty) e^{-V_0 z/D_c} = C_\infty + \Delta C e^{-z/l_b} \quad (5.6)$$

と求まります. ここで, 結晶界面 $z=0$ での濃度が C_∞/k であり, 溶液の奥深く $z \rightarrow \infty$ での濃度が C_∞ であるという境界条件を用いています. また,

$$l_b = 2D_c/V_0 \quad (5.7)$$

は濃度変化の起きている領域の幅を表す拡散長です.

一方, 温度分布は式(5.1)のように与えられているので, 溶液中で温度 T の場所 $z = (T - T_0)/G_T$ での濃度は式(5.6)から

$$C = C_\infty/k - \Delta C (1 - e^{-V_0(T-T_0)/D_c G_T}) \quad (5.8)$$

となります. この温度 T と濃度 C の関係式(5.8)を $T-C$ 相図中に書き込むと, 図5.2(a)の破線のようになります. 界面から遠く離れた溶液深くの $T \rightarrow \infty$ では濃度は C_∞ となっています. 一方, 結晶界面での温度は $T = T_0$ で, そこでの濃度が C_∞/k であることはすぐ分かるでしょう. さてここで, 界面近くの濃度と温度の関係には問題があります. というのが, 上の式を界面近く, 温度が $T \approx T_0$, 濃度が $C \approx C_\infty/k$ の近くで展開すると,

$$\begin{aligned} T - T_0 &= -\frac{D_c G_T}{V_0} \ln \left[1 + \frac{C - C_\infty/k}{\Delta C} \right] \\ &\approx -\frac{D_c G_T}{V_0 \Delta C} (C - C_\infty/k) \end{aligned} \quad (5.9)$$

となります. 一方, 液相線は

$$T = T_A + m_L C = T_0 + m_L (C - C_\infty/k) \quad (5.10)$$

という直線でした. ただし, 図5.2(a)の場合は液相線の傾き $m_L = dT/dC$ は負です. そこで,

$$|m_L| > \frac{D_c G_T}{V_0 \Delta C}, \quad \text{つまり } l_T > \frac{l_D}{2} \quad (5.11)$$

の場合には、溶液中の濃度 C が図5.2(a)に示されているように、二相共存領域の中に入り込んでしまいます。ここで、上の条件式の二つ目は、式(5.4)と式(5.7)とを用いて最初の条件式を書き換えています。濃度の空間変化の起きる長さの目安としての拡散長 l_D が液体が安定となる最小の長さ l_T より小さくなると、溶液の濃度が共存領域に入ってしまうのです。ところが共存領域内に入った濃度を持つ溶液の部分は、液相線が決まる平衡温度より低い温度になっています。つまり、過冷却されていることになるため、この現象は組成的過冷却と呼ばれています。二相共存領域内では、一様な溶液でいることは不安定なので、何らかの不安定性が起きると予想されます。次の節では、結晶界面に界面不安定性が起きて凸凹になることを見て行きます。

我々が外から制御できるのは、温度勾配 G_T と引っ張り速度 V_0 です。温度勾配が緩くて G_T が小さいと上の条件が成り立ち、結晶界面は不安定になりやすいことが分かります。 $G_T=0$ の極限は温度勾配のない均一な場合で、前回みたように結晶界面は不安定でした。また、引っ張り速度を上げていくと、やはり不安定条件式(5.11)を満たしてしまいます。だから、きれいで平らな界面を維持するためには、なるべくゆっくりと結晶を成長させなければいけないことが分かります。

さて、組成的過冷却度が最も大きくなるのは結晶界面からどのくらい離れた所でしょうか。ある場所の溶液の濃度 C が分かれば、その場所が一様な液体状態でいられる最低の温度が液相線上の温度です。そこで、濃度が式(5.6)のように空間変化しているならば、液相でいられる最低温度は

$$T_L(z) = T_A + m_L (C_\infty + \Delta C e^{-2z/l_D}) \\ = T_0 - m_L \Delta C (1 - e^{-2z/l_D}) \quad (5.12)$$

となります。これを図示すれば、図5.2(b)の太線で示された曲線ようになります。界面 $z=0$ 近くでは $T_L(z) \approx T_0 + (2|m_L|\Delta C/l_D)z$ と近似できますので、傾きが $|m_L|V_0\Delta C/D_c$ となります。一方、実際の温度分布は式(5.1)の様に一定値 G_T の温度勾配を持ちます。そこで、式(5.11)が成り立つ場合には、図5.2(b)のように結晶前面の溶液の温度がある範囲内で対応する液相線の温度より低くなって、過冷却状態になるのです。熱平衡温度 $T_L(z)$ と実際の溶液の温度 $T(z)$ との差である過冷却温度 $T_L(z) - T(z)$ が最大になるのは

$$z_m = \frac{l_D}{2} \ln \frac{2l_T}{l_D} \quad (5.13)$$

のところ。 $l_D/2$ が l_T より小さくて不安定性の起きるときには、 z_m が正の値をとるようになります。次の節では、二相共存領域内では過冷却のため、界面の形態不安定性が生じることを示します。もちろん不安定性の可能性はこれだけではなく、過冷却の大きな z_m あたりで結晶の核形成が起きるかもしれません。

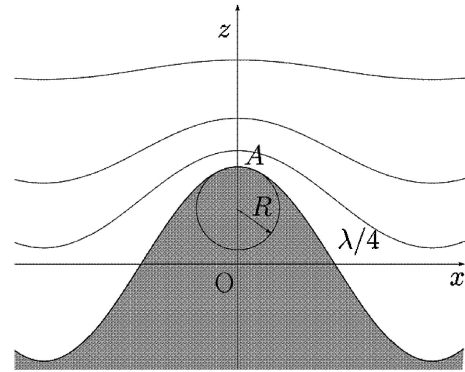


図5.3 正弦的に変調した結晶界面とその前面の溶液中の等濃度線の概略。

5.4 界面の形態安定性

界面が平らなまま結晶が $z=0$ の位置より前に出れば界面の温度が T_0 より高くなるため、濃度 C_∞ の結晶は溶けてしまうでしょう。逆に界面が平らなまま後ろに後退すれば、界面付近の溶液の温度は T_0 より下がるので、そこが結晶化してしまうでしょう。このように温度勾配がついているために、界面が平らならば、その位置は $z=0$ で安定です。

しかし界面の平均の位置は $z=0$ のままですが、その周りで凸凹して揺らいだときに、平らな界面に戻っていけるのかどうか、この安定性を調べてみましょう。例えば図5.3のように、 x 方向に波長 λ を持つ正弦的な界面変調

$$z = \zeta(t, x) = A(t) \cos(qx) \approx A - \frac{1}{2} A q^2 x^2 \quad (5.14)$$

が生じたときの、振幅 A の時間変化を考えましょう。ここで波数 q は波長 λ と $q = 2\pi/\lambda$ の関係にあります。また、式(5.14)の最後の近似式は、変形した界面の先端 $(x, z) = (0, A)$ 付近で qx が小さなところの様子を展開したものです。この近似式を放物面体の式(3.31)と比較してみれば、先端 $x=0$ の曲率半径が

$$R = \frac{1}{Aq^2} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 A} \quad (5.15)$$

であり、それは変形の振幅 A に反比例していることが分かります。もっと一般的な界面上の場所でも内接円の半径として曲率半径が定義できて、その逆数を曲率と呼び、 κ と書きます。

さて、温度勾配がついているため、変形した結晶界面 $z=\zeta$ での温度 T_i は式(5.1)にしたがって、

$$T_i = T_0 + G_T \zeta \quad (5.16)$$

のように T_0 からはずれます。この温度 T_i で、曲率 κ を持つ界面と熱平衡にある溶液の濃度 C_i は式(4.39)を満たします。

$$T_i = T_A + m_L C_i - \frac{2a^3 \gamma \kappa}{\Delta h_A} T_A \quad (5.17)$$

ただし、球の半径 R の代わりにその逆数でもっと一般的な

曲率 κ を使っています. 式(5.16)と式(5.17)から界面での溶液の濃度 C_i は

$$C_i = \frac{C_\infty}{k} - \Delta C \frac{\zeta}{l_T} - \Delta C d_c \kappa \quad (5.18)$$

と定まります. ここで, 式(5.2)から $T_A - T_0 = |m_L| C_\infty / k$ であることを用い, l_T は式(5.4)で定義された熱的長さ, d_c は式(4.42)で定義された化学的毛管長です.

さて, 式(5.18)で求めた界面での溶液側の濃度 C_i は溶液深くの濃度 C_∞ より高いので, 濃度は空間変化しています. その変化は定常状態の拡散方程式(5.5)によって決まっています. 界面が平らな時には, 濃度分布は式(5.6)のように z 方向にだけ変化して, 拡散長 l_D の長さにならなって減衰していました. ここで更に界面が式(5.14)のように x 方向に変調を受けると, 濃度も同じような x 方向の変調を持った成分が加わります.

$$C = C_\infty + \Delta C e^{-2z/l_D} + B \zeta(x) e^{-Az} \quad (5.19)$$

ここで, B はこれから決めるべき比例係数で, A は波長 λ で x 方向に変調する濃度変化が及んでいる z 方向の範囲の逆数を表しています. この濃度分布は準定常近似の拡散方程式(5.5)を満たさなくてはなりません. そこで濃度分布式(5.19)を拡散方程式(5.5)に代入し, $\cos(qx)$ に比例する係数をまとめると,

$$-(2A/l_D) - q^2 + A^2 = 0 \quad (5.20)$$

となります. この, A に関する二次方程式を解けば,

$$A = l_D^{-1} + \sqrt{l_D^{-2} + q^2} \quad (5.21)$$

と定まります. また式(5.19)から, 界面 $z = \zeta$ での濃度 C_i を界面変調 ζ の一次までの範囲で展開すると,

$$C_i = C_\infty + \Delta C (1 - 2\zeta/l_D) + B \zeta \quad (5.22)$$

となります. これと局所平衡の境界条件式(5.18)とは等しいはずなので, 先端 $x = 0$ で $\zeta = A$ に比例する項を比較します. このとき, 先端曲率は式(5.15)から $\kappa = 1/R = Aq^2$ だということを用いると, B が

$$B = \Delta C (2l_T^{-1} - d_c q^2) \quad (5.23)$$

と定まります. これで溶液内の濃度分布(5.19)が分かりました.

つぎに結晶側の濃度 $C_{i,S}$ ですが, 界面で局所平衡が成り立つと仮定すれば, 溶液側の濃度 C_i との比が平衡の分配係数 k で決まっているので,

$$C_{i,S} = k C_i \quad (5.24)$$

となります. すると, 結晶の成長に伴って排出される単位時間単位面積当たりの B 成分の発生量 $(C_i - C_{i,S}) V_n = (1 - k) C_i V_n$ を物質拡散による流れ $-D_c(\mathbf{n} \cdot \nabla) C$ で逃がすという, 界面での物質保存則が

$$(1 - k) C_i V_n = -D_c(\mathbf{n} \cdot \nabla) C \quad (5.25)$$

とまとめられます.

一般に, 結晶の z 方向への成長速度は $V + \dot{\zeta}$ で与えられますが, 先端 $x = 0$ 付近では z 方向はほとんど界面の法線方向と同じです. つまり, 先端付近では $V_n = V + \dot{A}$ として良いのです. 一方, 物質の拡散流ですが, 溶液内の濃度分布(5.19)を微分して得られます. その結果を物質保存の境界条件

(5.25)に代入して, 先端 $x = 0$ で A に比例する項を取り出すと,

$$D_c^{-1} \frac{\dot{A}}{A} = \left(A - \frac{2}{l_D} \right) \left(\frac{2}{l_D} - \frac{1}{l_T} - d_c q^2 \right) - \frac{2k}{l_D} \left(\frac{1}{l_T} + d_c q^2 \right) \quad (5.26)$$

$$\equiv \frac{\omega}{D_c}$$

となります. 最後の等式で ω を定義すると, 界面変調の振幅 A は時間 t とともに

$$A(t) = A(0) e^{\omega t} \quad (5.27)$$

のように指数関数的に変化することが分かります. そして, ω は振幅の増幅率になっています. 式(5.26)は, 増幅率 ω と波数 q の間の分散関係を表しています. これを図示すれば図5.4(a)の様になります.

式(5.27)から, 平らな界面の安定性には振幅の増幅率 ω の正負が非常に大切なことがわかります. もし ω が負なら時間がたてば変調振幅 A はどんどん小さくなり, 界面は平らに戻っていきます. 逆にもし ω が正なら時間とともに変調振幅 A はどんどん大きくなり, 平らな界面は不安定で, 凸凹になってしまうでしょう. そこで, ω の正負について考察しましょう.

まず, 長波長の極限, $\lambda \rightarrow \infty$ つまり $q \rightarrow 0$ の場合の分散関係(5.26)を見てみます. すると $A = 2/l_D$ なので, 最初の項は消えてしまいます. 残りは $-2k/l_D l_T$ なので, ω は必ず負であることが分かります. つまり, 温度勾配 G_T が付いているため l_T は有限で, 結晶界面は平らになろうとしているわけです.

しかし波長が短くなって, 波数 q が拡散長の逆数 $1/l_D$ より十分大きくなったらどうでしょう. この $q \gg l_D^{-1}$ のときには, q に対し l_D^{-1} は無視してよく, $A \approx q \gg l_D^{-1}$ となります. つまり, 界面の変調している波長 $\lambda = 2\pi/q$ は物質の拡散による空間変化の起きる長さ l_D より短く, またこの界面変調に伴う z 方向の濃度変化は波長程度の深さ $1/A \sim \lambda$ までしか及ばない状況です. このときの分散関係は

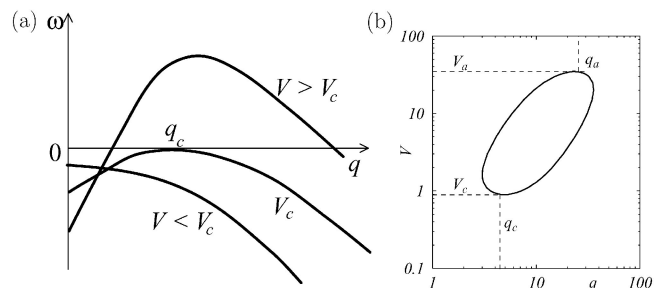


図5.4 (a) 界面揺らぎの振幅増幅率 ω の波数 q 依存性. (b) 引っ張り速度 V_0 を変えたときの, 平らな界面の不安定領域の両対数プロット. 速度 V_c を越えると界面張力による安定化が足らなくなって, 長波長の界面変調が不安定になる. しかし絶対安定化の速度 V_a を越えてしまうと, 最も不安定な波長での揺らぎが界面張力で抑えられるようになり, 平らな界面が安定となる.

