

2013年5月9日 物理学概論

結晶成長での 非平衡パターン形成



S研究室 上羽牧夫

1

はじめに 一物性理論研究室(S研)の紹介ー

- 統計物理学は量子力学の基礎に立って多体系の性質を解明する.
- 平衡状態, 平衡に近い状態の物性の解明, とくに固体電子論が研究室の柱.
紺谷「電子相関と超伝導」(10月7日)
- もうひとつの柱は, 非平衡状態の発展法則を探ること. 非平衡系では平衡系のような簡単な原理ひとつではすまない. 秩序化過程の解明を結晶成長を例として研究している.

2

身の回りに見られる多様な結晶ー宝石




ピアスン・ダイヤモンド
16.7カラット, ブリルアンカット

ナポレオン・ダイヤモンド・ネックレス
1811年ナポレオンが妻マリー・ルイズに贈った
275カラット

Smithsonian Treasury 3

自然界に見られる多様な結晶ー鉱物

- ダイヤモンド
- 石墨(グラファイト)




Smithsonian Treasury 4

自然界に見られる多様な結晶ー鉱物




石膏(ジブサム) CaSO_4

ソーダ沸石 $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

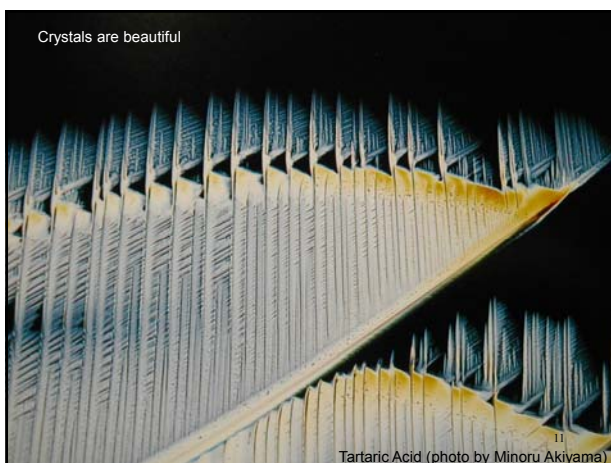
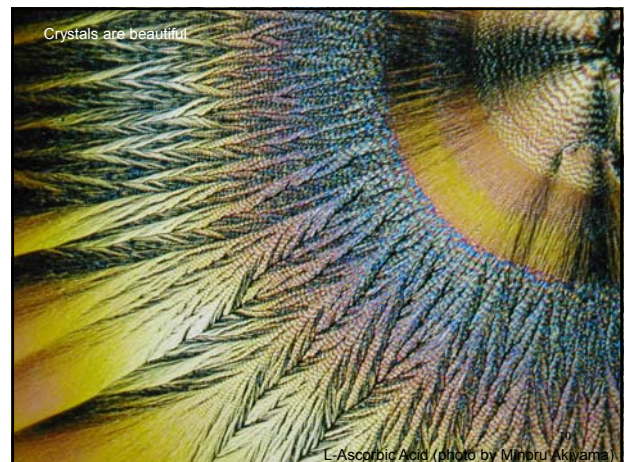
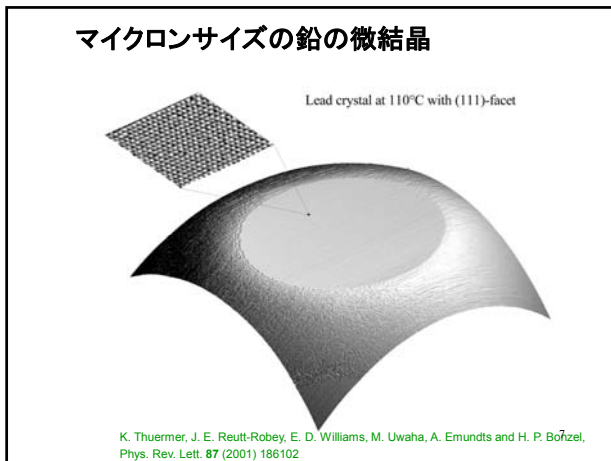
Smithsonian Treasury 5

Crystals may be large



Gypsum (photo by Carsten Peter.)

6

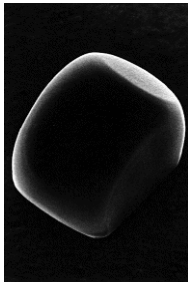


自然界に見られる多様な結晶の形態

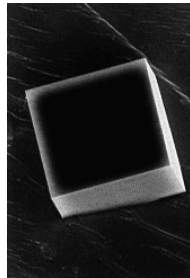
- 自己組織化の機構
- 結晶の形は何で決まるのか。
平衡形と成長形

12

平衡形(食塩)



• 710°CのNaCl
大きさ5-10μm



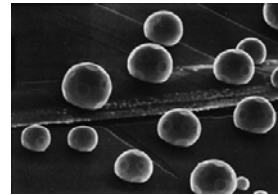
• 620°CのNaCl

SEM images by Heyraud, Metois

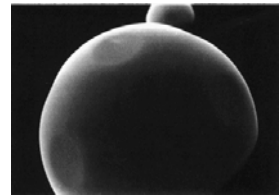
13

金属微結晶の平衡形

SEM images by Heyraud, Metois



丸い部分とファセットがある角度で接続
(グラファイト上の金, 1000°C, 5μm)



丸い部分とファセットら滑らかに接続
(グラファイト上の鉛, 300°C, 6μm)

Jean-Jacques Metois



ヘリウム⁴Heのラフニング転移と形態変化

1.3K以上: ファセットなし

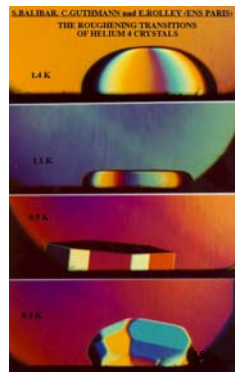
0.9K-1.3K: (0001)ファセット

0.4K-0.9K: (1-100)ファセット

?-0.4K: (1-101)ファセット



Sébastien Balibar
2005 London prize



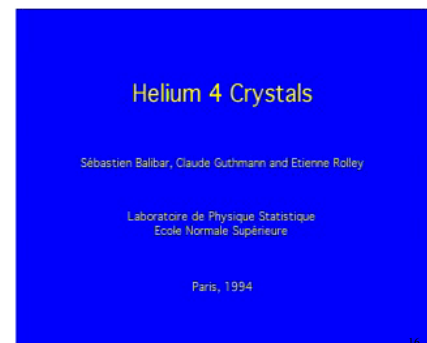
ヘリウム⁴Heのラフニング転移と形態変化

1.3K以上:
ファセットなし

0.9K-1.3K:
(0001)ファセット

0.4K-0.9K:
(1-100)ファセット

?-0.4K:
(1-101)ファセット



Movie by
S. Balibar

16

平衡形について

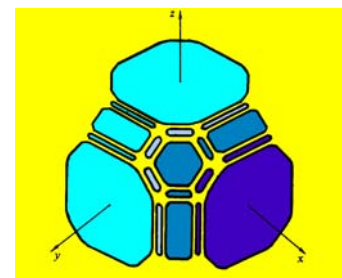
- 平衡形は**界面の自由エネルギーを最小にする形**.
- 平衡状態の統計力学の問題(ラフニング転移, 2次元平衡形)
原子レベルの相互作用からどのように界面自由エネルギーを求めるか, 表面の相転移についての研究(連続転移, 結晶の成長機構と密接に関連)

17

長距離力があるときの平衡形－悪魔の階段

Landau (1950)

ステップ間の長距離相互作用によってすべての有利指数面がファセットになる



Burkov, J. Physique **46** (1985) 317

18

有限温度での平衡形

Michael Wortis



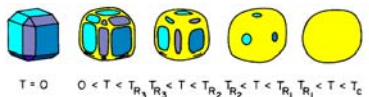
最近接のみ
 $J_2=0$

$R=0$



第2近接引力
 $J_2>0$

$R>0$



第2近接斥力
 $J_2<0$

$R<0$



Rottman, Wortis, Phys. Rev. B 29 (1984) 328

結晶の成長形

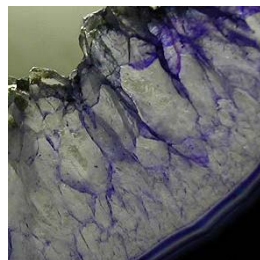
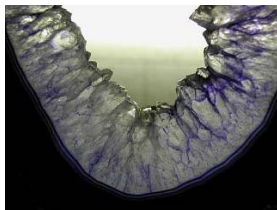
- 秩序化過程のダイナミクスを理解することが必要

$$F(T, V) = -k_B T \ln \sum_n e^{-E_n / k_B T} \quad \text{では分からない}$$

20

幾何学的選別

お土産物の珊瑚コースター



幾何学的選別でのスケーリング則

最速方向の速度 v_0

先端速度の横成分 $v_0 \sin \theta$

$\theta \ll 1$ とき
隣との水平距離は $L = 1/N$ だから
衝突までの時間
 $t \sim L / v_0 \sin \theta \sim L / v_0 \Delta \theta$

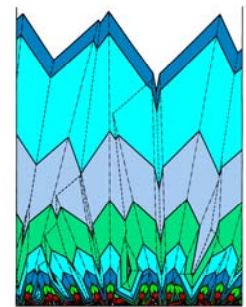
$L \sim 1/N \sim 1/\Delta \theta$

$$t \propto L^2 \Rightarrow N_{2D} \propto \frac{1}{\sqrt{t}}$$

$$N_{3D} \propto \frac{1}{t}$$



Kolmogorov



下地上の種から成長した結晶の幾何学的選別

22

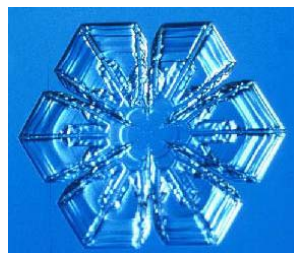
拡散場中の結晶の形態形成

- 一様な環境での成長
→ コンパクトな形

- 結晶の成長
→ 環境の非一様性
→ 界面の不安定化
→ 多様な形態

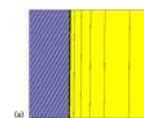


古川 義純

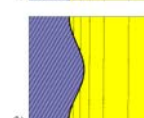


23

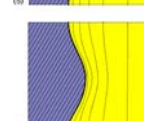
拡散場中での成長界面の不安定化の理論



平面界面に対する濃度勾配



突出部は濃度の高いところにある



界面濃度が一定だとしても突出部での濃度勾配が大きい

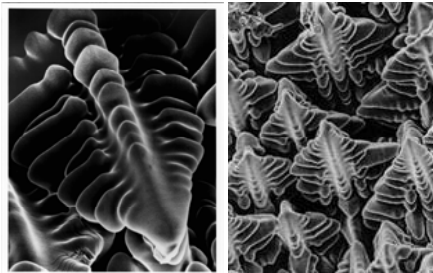
William W. Mullins



Robert Sekerka



合金中での樹枝状結晶

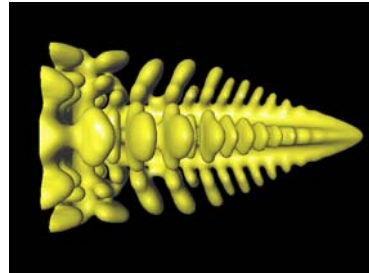


電子ビーム溶接のさいの合金PWA-1480の樹枝状結晶

Martin Glicksman



Phase-Field モデルでの3次元樹枝状成長のシミュレーション

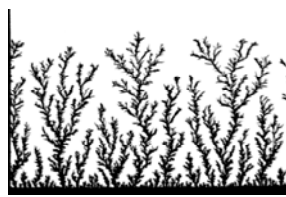


小林 亮
26

フラクタル凝集体



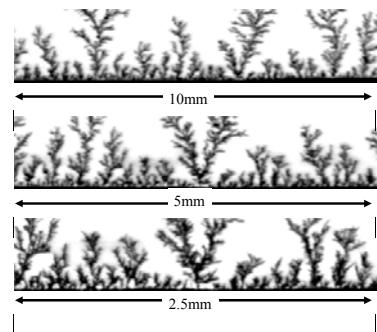
しのぶ石(酸化マグネシウムの析出)



硝酸銀溶液からの銅板への銀の析出

27

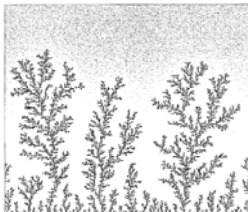
倍率を変えて見た銀樹の森の地上の植生



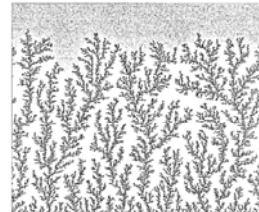
宮下 哲
28

格子気体から育ったフラクタルの森

$n_g = 0.1$



$n_g = 0.2$



System size: 1024×900

M. Uwaha and Y. Saito, Phys. Rev. A **40** (1989) 4716



宇和 幸夫

29

銀の森の成長

S. Miyashita, Y. Saito and M. Uwaha, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 929

S. Miyashita, Y. Saito and M. Uwaha, J. Cryst. Growth **283** (2005) 533

0.04 mol/l



0.06 mol/l



銅板

1 mm

30

拡散律速凝集体 DLA (diffusion-limited aggregation)

Fractal: 大きいクラスターも小さいクラスターも似た形。
パターンの小さな部分と大きな部分は似た形:

自己相似

10 倍大きなクラスターは 10^{D_f} 倍の粒子をふくむ。

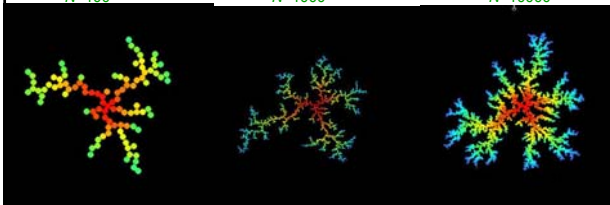
フラクタル次元: D_f

$N \sim r^{D_f}$

$N=100$

$N=1000$

$N=10000$



理論の予想する濃度-大きさ-時間の スケーリング則

$$h(t)c^\nu = f(tc^{2\nu})$$

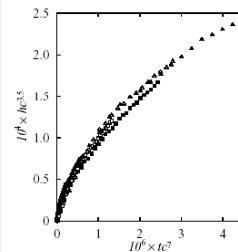
$$\nu = \frac{1}{d - D_f}$$

h: 銀樹の先端までの距離

c: 溶液濃度

d: 空間次元

D_f : 拡散律速凝集体 (DLA) の
フラクタル次元



32

白金のフラクタルクラスターと2次元島



Thomas Michely

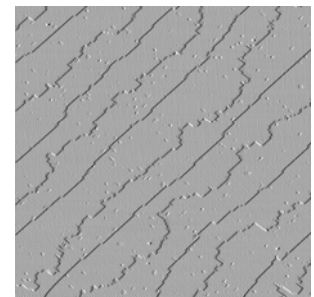


メソスコピックパターン形成

- 準原子レベルでのモデル化
- 原子ステップの運動



Max Lagally



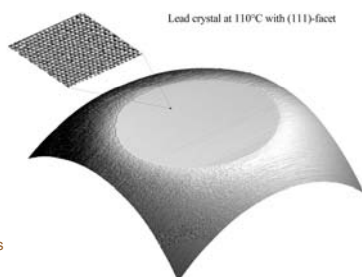
(SwartzentruberらによるSi(001)微斜面のAFM像)

平衡形への接近—マイクロンサイズ

- 準原子レベルでのモデル化
- 原子ステップの運動



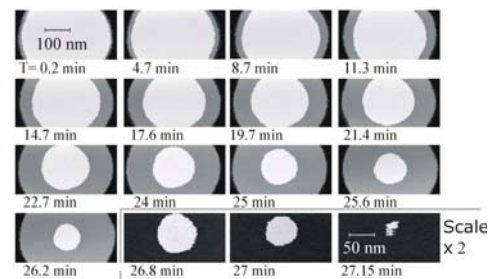
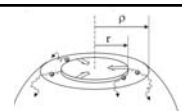
Ellen Williams



K. Thuermer, J. E. Reutt-Robey, E. D. Williams, M. Uwaha, A. Emunds and H. P. Bonzel,
Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 186102

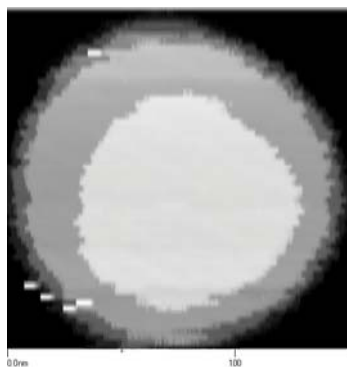
ファセット上のステップの運動

~280°Cから 80°Cに急冷したあとの変化



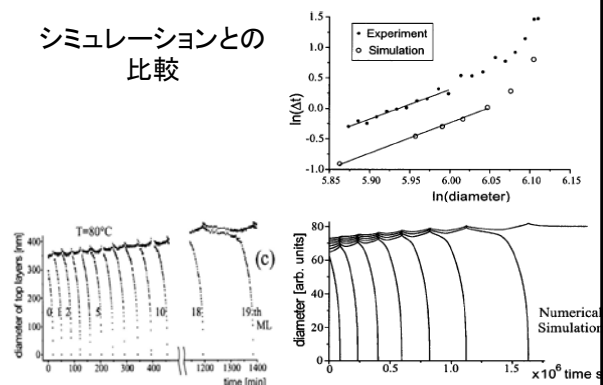
K. Thuermer, J. E. Reutt-Robey, E. D. Williams, M. Uwaha, A. Emunds and H. P. Bonzel,
Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 186102

鉛微結晶のファセット上のステップの運動



Movie by
E. Williams
37

シミュレーションとの比較

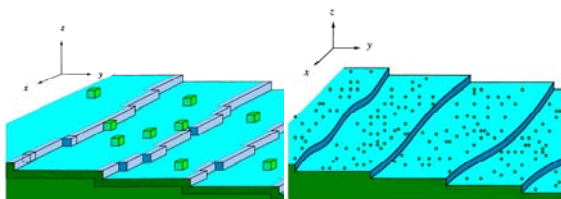


38

格子モデルの連続体ステップモデル

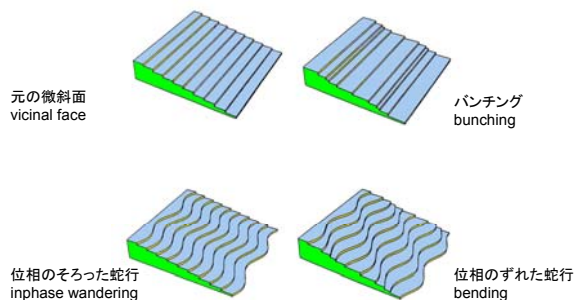
格子モデル：
モンテカルロ・シミュレーション

連続体モデル：
数学的解析



39

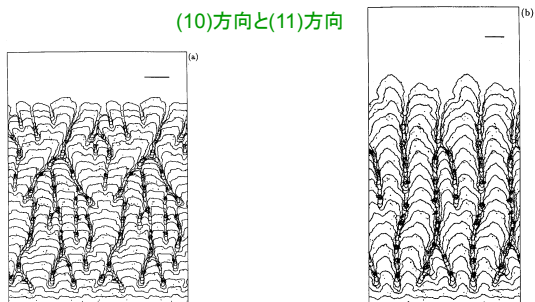
微斜面の不安定パターン



40

格子モデルのMCシミュレーション

(10)方向と(11)方向

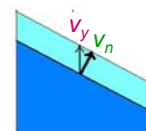


Saito, Uwaha: Phys. Rev. B **49** (1994) 10677

蛇行するステップの非線形効果

- 前進速度の非線形項

$$\frac{\partial y(x,t)}{\partial t} = V_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)^2} \approx V_0 \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)^2\right)$$



- 蔵本-Sivashinsky(KS)方程式

$$\frac{\partial \delta y}{\partial t} = -\frac{\partial^2 \delta y}{\partial x^2} - \frac{\partial^4 \delta y}{\partial x^4} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \delta y}{\partial x}\right)^2$$

Benna, Misbah, Valance: Phys. Rev. B **47**, 7408 (1993)

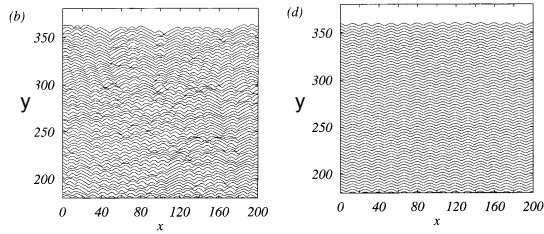


42

KS方程式への結晶異方性の効果

摂動展開の高次の項から

$$\frac{\partial \delta y}{\partial t} = - \left[1 - a \left(\frac{\partial \delta y}{\partial x} \right)^2 \right] \frac{\partial^2 \delta y}{\partial x^2} - \frac{\partial^4 \delta y}{\partial x^4} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \delta y}{\partial x} \right)^2$$

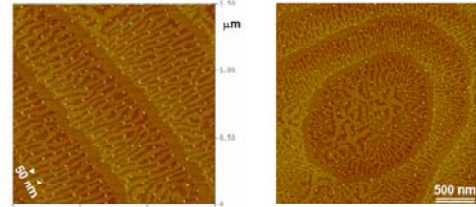


Saito, Uwaha: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 8576

Si(111)面へのガリウム蒸着による櫛状ステップの出現

EX-SITU AFM IMAGE AFTER Ga DEPOSITION

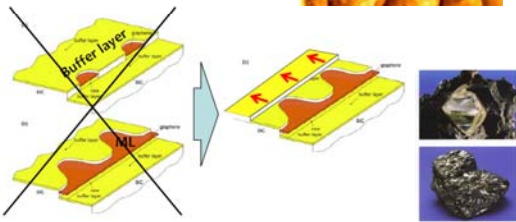
Ex-situ AFM images after Ga deposition at 581°C



Step instability occurs during Ga deposition.
Comb-shaped steps are preserved even after cooling.

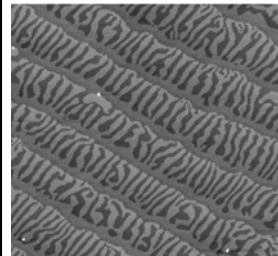
H. Hibino et al, Surf. Sci., **602** 2421 (2008) 44

Single step of SiC supplies
1/3 C necessary for a
graphene sheet

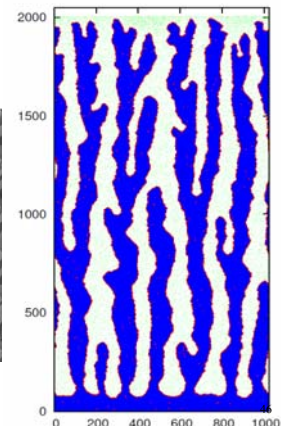


V. Borovikov, A. Zangwill: Phys. Rev. B **80** (2009) 121406(R)

定速度粒子源による
ステップ成長パターン→
(近藤信二修士論文2011.3)

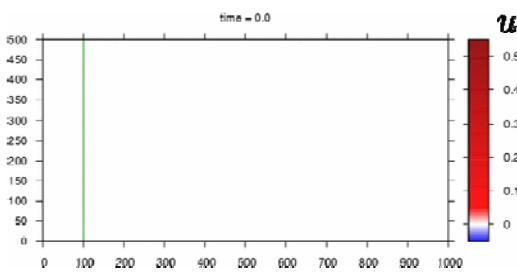


H. Hibino et al, Surf. Sci., **602** No.16
2421-2426 (2008)



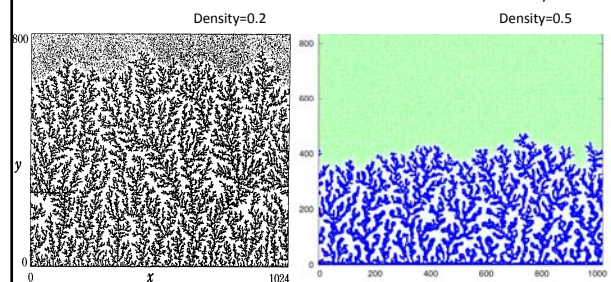
Time evolution

$$V_p = 0.005, \epsilon_d = 0.05, F_s = 10^{-5}$$



47

粒子源が高速になるとフラクタル成長パターンが現れる



M. Uwaha and Y. Saito
Phys. Rev. A40, 4716-4723 (1989)

S. Kondo, M. Sato, M. Uwaha and H. Hibino
Phys. Rev. B 84, 045420 4716-4723 (2011)

まとめ

- 結晶の形とその変化, **自己組織化**によって秩序を生み出すダイナミクスと原理の具体的説明.
- ナノスケール, メゾスケール, マクロスケールに**普遍的なパターン形成の原理**は何か?

49