



SYMPOSIUM

物性物理におけるパターン

—秩序化過程を中心にして—/2

結晶成長のパターン

上 羽 牧 夫

うわは まきお
東北大学金属材料研究所

結晶成長の機構と界面の相転移との関係を示し、成長の各段階で現れる形がどのような物理法則によって決まるかを解説する。

1. はじめに

結晶成長は物性物理学のなかでも秩序化過程とパターンが問題になる最も典型的な例である。それだけに研究の歴史も古く、結晶成長での基本的な考え方はかなり昔に提案されている。しかしながら実験手段の進歩や計算機の発達にともなう、古くからある概念も近年その面目を一新し物理的に深く精密なものになりつつある。たとえば、渦巻ステップによる成長機構を解明した1951年の有名な Burton, Cabrera, Frank の論文^[1]にはラフニング転移の存在が予想されているが、これが実験で見つかり統計物理の理論として確立されたのはつい最近のことである。また結晶の多様な形を生み出す形態不安定の物理的基礎が示されたのはそう古いことではない^[2, 3]、不安定の起こったあとの形の問題は近年活発に研究が進みつつある。

本稿では、最近の発展も踏まえながら、結晶成長の進む典型的な道筋の概要を解説し、それぞれの成長段階で結晶の形がどのような物理法則に従って決まっているのかを明らかにする。紙面が限られており現実の結晶の形には余りふれられないので、結晶成長全般についてももっと詳しい事を知りたい読者は、適当な解説書^[4, 5]を見られたい。

2. 核生成と結晶の平衡形

結晶成長は一樣な液体（あるいは気体、溶液等）から周期構造をもつ固体への相転移の過程である。この相転移では、準安定で一樣な液体状態から安定な固体状態へ一挙に移ることはできず、物質は位相空間のなかで自由エネルギー障壁の最も小さい抜け道を深して相変化を行なう。この抜け道は、体系の中に小さな結晶の種ができ、それが成長してゆく過程である。この結晶の種がバルクの結晶と同じ構造をもつと考えよう。固体中の分子の化学ポテンシャルを μ_s 、液体中の μ_l とすると、バルクの平衡状態では $\mu_s(P, T) = \mu_l(P, T)$ である。一樣な液相から出発して結晶ができるためには $\mu_l - \mu_s = \Delta\mu > 0$ が必要である。分子数密度

原稿受理：1986年8月1日（編集部）

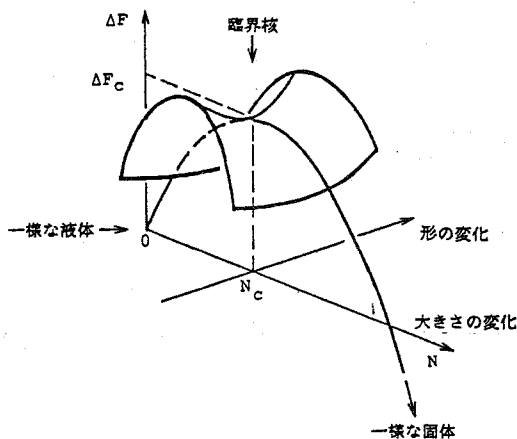


図1 位相空間での自由エネルギーの概念図：一様な液相 ($N=0$) からバルクの結晶 ($N \rightarrow \infty$) への転移は ΔF の鞍点を通る。

n_s の結晶が体積 Ω だけできたとすると体系の自由エネルギー^{*}の変化は

$$\Delta F = -\Delta \mu \frac{\Omega}{n_s} + \int \alpha(\hat{n}) dS \quad (1)$$

と書ける。 α は界面の自由エネルギー面密度で、表に出ている結晶面の方向 $\hat{n}$ によって異った値を取るから ΔF は結晶の大きさと共に形にも依存する。自由エネルギーの鞍点、つまり相変化の道の峠の点にあたるのが結晶の臨界核である (図1)。臨界核は形の変化に対しては ΔF が最小の点、大きさの変化に対しては ΔF が最大の点になっていて不安定な平衡にある。いったん形を定めれば (1) 式の第2項は表面積に比例するから分子数 N ($=\Omega/n_s$) を使って

$$\Delta F = -\Delta \mu N + AN^{3/2}$$

の形になる。臨界核中の分子数 N_c は $dF/dN=0$ より

$$N_c = \left(\frac{2A}{3\Delta \mu} \right)^3$$

で、自由エネルギーは

$$\Delta F_c = \frac{4}{27} \frac{A^3}{(\Delta \mu)^2} = \frac{1}{2} \Delta \mu N_c$$

* 正確には熱力学ポテンシャル (〔6〕参照)。

** ボルツマン定数を1とする単位をとる。

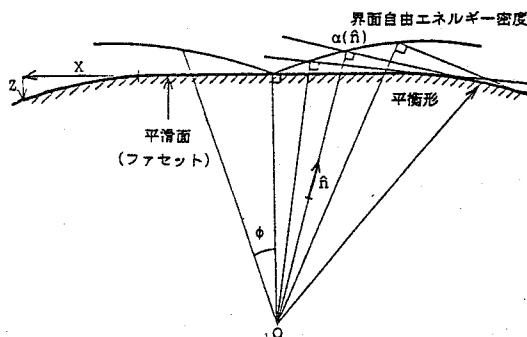


図2 Wulff の作図法： $\hat{n}$ と垂直で $\alpha(\hat{n})$ を通る平面群の包絡面が平衡形を与える。 $\alpha(\hat{n})$ の“尖り”はファセットとなってあらわれる。ファセット近傍の形は $Z \propto x^{3/2}$ 。

である。臨界核は熱的ゆらぎによって $\exp(-\Delta F_c/T)$ に比例する頻度で出現^{**}、 N_c より大きくなった微結晶が種となって結晶成長が始まる。

さてこの臨界核の形、つまり結晶の平衡形はどんなだろう。体積 (粒子数) が与えられて ΔF を極小にする形を見つけるのは変分法の問題であり、 α が方向によらなければ答えは明らかに球だが、一般の異方性をもつ α に対しては Wulff の作図法で求める (図2)：座標原点 O から引いた $\hat{n}$ の各々の方向の動径ベクトルの上に長さが $\alpha(\hat{n})$ に比例する長さの線分を切り取る $\hat{n}$ に垂直な平面をつくる。この平面の包絡面が結晶の平衡形を与える。この証明はランダウ-リフシッツ^[8] にも載っているのでここでは省略する (〔4〕,〔5〕に解説されている)。

平衡形は各点で次の条件を満たしている：

$$\left(\alpha + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \phi_1^2} \right) \frac{1}{R_1} + \left(\alpha + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \phi_2^2} \right) \frac{1}{R_2} = n_s \Delta \mu \quad (2)$$

R_1, R_2 は表面の曲率半径で2つの主軸の方向の値であり、 ϕ は主軸方向にそって法線 $\hat{n}$ のとる角度である。

(2)式は実は力の釣り合いを表す。 $\alpha(\hat{n})$ には表面積を減らそうとする作用と α の小さい向きに向こうとする作用があり、面要素に対して図3に示した力が働く (簡単のため1方向のみ書く)。面積 $R_1 d\phi_1 R_2 d\phi_2$ に働く力は、接線成分は打ち消し合うが法線成分は

$$\left[\alpha d\phi_1 + \frac{\partial \alpha}{\partial \phi_1} \Big|_{\phi_1+d\phi_1} - \frac{\partial \alpha}{\partial \phi_1} \Big|_{\phi_1} \right] R_2 d\phi_2$$

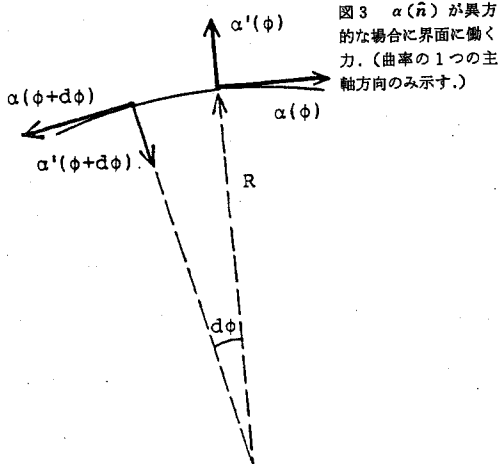


図3 $\alpha(\hat{n})$ が異方的な場合に界面に働く力。(曲率の1つの主軸方向のみ示す.)

+ (1, 2 を交換したもの)

$$= \left(\alpha + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \phi_1^2} \right) R_2 d\phi_1 d\phi_2 + \left(\alpha + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \phi_2^2} \right)$$

$$\times R_1 d\phi_1 d\phi_2$$

が残る。これと過飽和 $\Delta\mu$ が固体を成長させようとする力 $n_s \Delta\mu R_1 R_2 d\phi_1 d\phi_2$ とが釣り合って結晶表面は平衡に達する。これが(2)式の意味である。

このようにして決まる平衡形は、臨界核がとるはずの形であるとともに、結晶を体積一定の条件の下で長時間放置すれば達成されるはずの形でもある。つまり結晶は誕生の時に成長を終えたあとにも同じ形になる。ただし現実には、超流動相からの「He」の成長^[7]や超イオン伝導体の Ag_2S のような平衡への緩和の速い物質を除けば、実験室で平衡形が見られるのは $10\mu\text{m}$ 程度より小さい微結晶だけである。

3. ファセット形成転移と成長機構

前節で見たように結晶の平衡形は界面自由エネルギー密度 $\alpha(\hat{n})$ で決まるから、逆に結晶の形から $\alpha(\hat{n})$ が読み取れると言ってもよい。 $\alpha(\hat{n})$ は界面の物理的構造を反映しているが、ここで特に重要なのは荒れた面と滑らかな面の区別である。

z 軸に垂直な界面の熱振動を考えよう。界面の微小振動によるエネルギーは

$$E = E_0 + \int \frac{1}{2} \tilde{\alpha} (\nabla^2 z)^2 dx dy$$

$$= E_0 + \sum_k \frac{1}{2} \tilde{\alpha} k^2 |z_k|^2 \quad (3)$$

と書ける (ここで $\tilde{\alpha} = \alpha + \alpha''$ で xy 面内は等方的とした)。熱エネルギーの等分配則から $\tilde{\alpha} k^2 |z_k|^2 = T$ であることに注意すると、界面のゆらぎ $\langle \delta z^2 \rangle$ は

$$\begin{aligned} \langle \delta z^2 \rangle &= \sum_k |z_k|^2 \\ &= \int \frac{T}{\tilde{\alpha} k^2} \frac{k dk}{2\pi} \\ &\approx \frac{T}{2\pi \tilde{\alpha}} \ln \frac{\Lambda}{a} \end{aligned}$$

となる。 a は格子間隔、 Λ は注目する体系の大きさである。このように自由な界面のゆらぎは体系の大きさとともに対数発散をする。結晶の特徴は格子間隔 a の周期を持っていることだから(3)に弱い周期ポテンシャル $U(z) = U_0 \cos \frac{2\pi}{a} z$ が加わっていると考えよう^[8]。ゆらぎのためこのポテンシャルは平均されて

$$U_0 \langle \cos \frac{2\pi}{a} (z + \delta z) \rangle = U_0 \cos \frac{2\pi}{a} z \langle \cos \frac{2\pi}{a} \delta z \rangle$$

$$= U_0 \cos \frac{2\pi}{a} z \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 \langle \delta z^2 \rangle \right]$$

$$= U_0 \left(\frac{\Lambda}{a} \right)^{-\pi T / (a^2 \tilde{\alpha})} \cos \frac{2\pi}{a} z$$

となり、これに体系の大きさ Λ^2 を掛けたポテンシャルエネルギーは Λ の $2 - \pi T / (a^2 \tilde{\alpha})$ のべきで変化する。

そこである温度

$$T_R = \frac{2}{\pi} a^2 \tilde{\alpha} \quad (4)$$

を境にポテンシャルの役割が全く変わることがわかる。 $T < T_R$ では Λ が大きくなるとともに U が重要になり界面は特定の格子面にピン止めされる。これを滑らかな界面と呼ぶ。逆に $T > T_R$ では、大きな長さの尺度では U の存在は重要でなくゆらぎは発散し界面は“荒れて”いる。これは一種の界面の相転移でラフニング

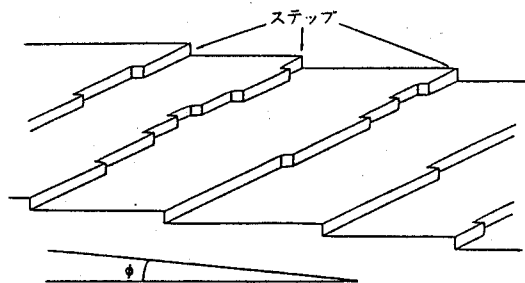


図4 ステップ段丘面 (stepped surface).

転移 (roughening transition) と呼ばれる。もっと精密な解析では、 α もゆらぎによるくりこみを受けて増大するが転移点での(4)の関係は不変である。この相転移は2次元 XY 模型や薄膜の超流動転移と同じ Kosterlitz-Thouless 型に分類される。

$T < T_R$ では界面は各格子面に束縛されるので角度 ϕ だけ傾いた面は図4のように段丘構造をもつ。この段、ステップ (step) が単位長さあたり自由エネルギー β を持つとすると

$$\alpha = E_0 + \beta \frac{|\phi|}{a} + \dots$$

となるから $\phi = 0$ で $d\alpha/d\phi$ には $2\beta/a$ の跳びができる。この $\alpha(\phi)$ の尖りが平衡形には平滑面、ファセット (facet) となって出現し、その大きさは β に比例する (図2参照)。 $T > T_R$ では $\beta = 0$ で(3)のように書ける ($\alpha = E \cos \phi$)。つまりラフニング転移は結晶形から見るとファセット形成転移 (faceting transition; ただしラフニングにはファセット消失が対応) である。

ファセット近傍の段丘面 (図4) の性質はステップとその相互作用によって規定される。ステップ集団の状態方程式——ステップ数密度と E の関係——がファセット近傍の形状と直接に対応づけられる^[7]。たとえば平行なステップ間には熱的ゆらぎにもとづく $1/d^2$ に比例する斥力が働くが、これは図2の形で $Z \propto X^{3/2}$ となっておりあらわれる。

滑らかなファセットと荒れた面では結晶成長機構が全く違っている。平滑面が成長するにはポテンシャルの山を越えねばならない: ステップに囲まれた次の格子面の2次元核が生成されそれが広がってゆく過程 (沿面成長と言う) が必要である。従って結晶成長の

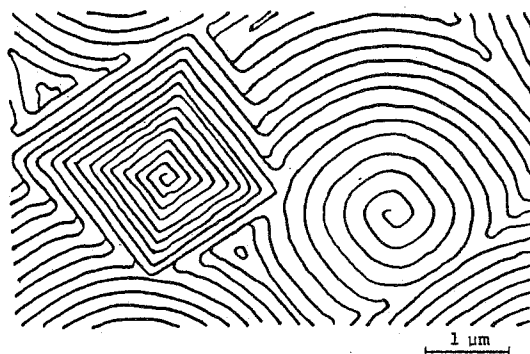


図5 NaCl の表面に見られる渦巻ステップ ([9] にもとづく模写図): 丸いのは高さ $\frac{1}{2}a$, 4角いのは高さ a のステップ。

駆動力 $\Delta\mu$ が小さ過ぎるとファセットは全く成長しない。これに対し荒れた面では界面の滑らかな移動が可能で成長速度 V は駆動力に比例する。荒れた面のうちでは図4のステップ段丘面と (この場合 $\phi = 0$ の面は平滑面)、ステップ間隔 d がステップの幅 ξ (これは $\beta \xi \sim T$ の条件で決まる) と同程度以下になった面の2種が区別できる。 ($T > T_R$ の $\phi = 0$ の面は $\xi \rightarrow \infty$ で後者に属す。) 前者ではステップの水平移動で結晶が成長するが (これも沿面成長)、後者では界面全体が一様に成長できる (一様成長)。ファセット表面にもしらせん転位に伴うステップがはじめからあると、通常の2次元核生成を経ずにこのステップの回転運動によって成長する^[1] (渦巻成長, spiral growth)。この渦巻ステップのパターンもなかなか美しいもので結晶の成長条件をそこから読み取ることができる (図5)。

最後に、滑らかなファセットというのは大きな尺度でのみ成り立つ概念であることを強調しておこう。ステップの幅 ξ で特徴づけられる相関距離が基準となる尺度である。 ξ より小さなデコボコは常に存在する。たとえば平衡形 (臨界核) でのファセットの大きさが ξ 程度ならば、これは観測されない。またファセットの成長のさいにも、過飽和度が高く2次元臨界核の半径が ξ と同程度になれば表面のあらゆる場所で核生成が頻繁におこり、界面は実質的に荒れた状態になる (kinetic roughening)。

4. 成長係数の異方性と結晶の成長形

荒れた面の成長速度 V は界面での駆動力に比例す

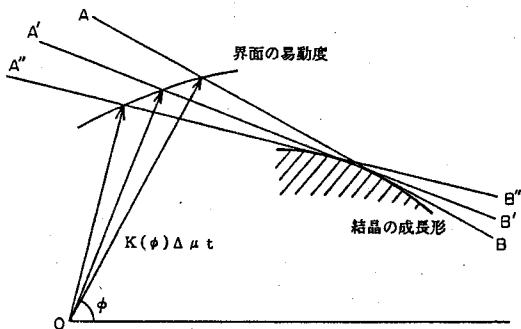


図6 1点Oから成長が始まった結晶の型（界面張力を無視した場合）：各方向への可能な成長前線の内側包絡線が成長形を与える。

る。簡単のために2次元の結晶を考えれば、(2)式が力の釣り合いを表わしていたことを思いおこして

$$V(\phi) = K(\phi) \left(\Delta\mu - \frac{\tilde{\alpha}(\phi)}{n_s R} \right) \quad (5)$$

と書ける。比例係数 $K(\phi)$ は ϕ 方向の界面の易動度を示す量で成長係数 (kinetic growth coefficient) とも呼ばれる。臨界核では $n_s \Delta\mu = \tilde{\alpha}/R$ で $V=0$ であった。核がこれよりも少しでも大きくなれば成長が始まり、形も次第に変化してゆく。結晶が大きくなるとともに $\tilde{\alpha}/R$ は小さくなるから形は主に

$$V(\phi) = K(\phi) \Delta\mu \quad (6)$$

で決まると考えられる。図6に示すように、もし成長がある1点から始まったとすると、 ϕ 方向には原点から $K(\phi) \Delta\mu t$ の距離にある AB まで成長する可能性がある。同様に他の方向の面もそれぞれ $A'B'$, $A''B''$, ... まで成長しうる。ところが速く成長しようとする面は遅い面に侵食されてしまい、結局一番内側にある面が残る。こうして原点から $K(\phi) \Delta\mu t$ の距離に引いた直線群の内側包絡線が結晶の成長形となる。これは(6)式の形状が不変解で、今の作図法はWulffの作図法と同じだから $\tilde{K} = K + K''$ として

$$\frac{\tilde{K}(\phi)}{R} = \frac{1}{\Delta\mu t}$$

が成り立つことがわかる。(6)式による成長は幾何学的条件だけで決まっているから、初めある大きさの結晶

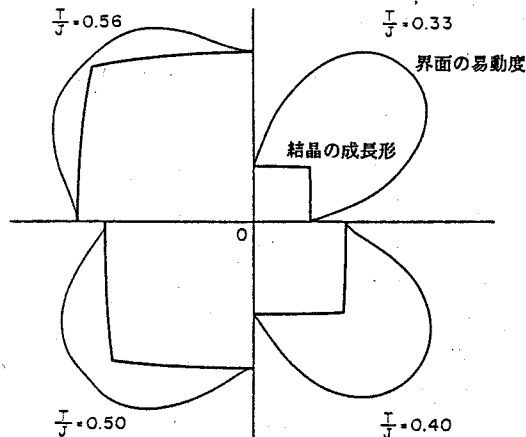


図7 2次元正方結晶のある模型での成長形の温度変化： J は結合定数、 $\frac{1}{4}$ ずつ示した。 $\phi = \pi/4$ 近傍の面は成長の遅い面に侵食されてしまい角ができる。

から出発しても初期条件による形状不変解からの外れは成長とともに無視しうようになるので、この形は漸近成長形と言ってよい。簡単な正方結晶での例を図7に示す。

図7の場合のように(6)式で決まる形がある方向 ϕ_0 。(この場合は $\pi/4 + n\pi/2$) に角を持つ場合には $\tilde{\alpha}/R$ の項を無視するわけにはいなくなる^[10]。本来角のある方向の面は成長が速く、他の成長の遅い面に侵食されてその方向の面が消失してしまったものである。界面張力 $\tilde{\alpha}/R$ によるこの方向への成長抑制の効果を考えるとこの面の消失はおこらない。界面張力によって減速された成長の ϕ_0 方向の成分が全体として形状不変解の形を保つ——そうなるように曲率半径 R 、つまり形が決まる：

$$K(\phi) \left(\Delta\mu - \frac{\tilde{\alpha}(\phi)}{n_s R(\phi)} \right) \frac{1}{\cos(\phi_0 - \phi)} = V_K(\phi_0) \quad (7)$$

ここに $V_K(\phi_0)$ は形状不変解での ϕ_0 方向の成長速度 (図7での $\pi/4$ 方向の成長速度) である。(7)式を積分すれば角のあった部分の近くの厳密な形が得られる。

以上述べたことは話を2次元にしたので、そのままファセット上のステップに囲まれた2次元核の成長形の問題である。その時には $\tilde{\alpha} \rightarrow \tilde{\beta} (= \beta + \beta'')$,

$K \rightarrow \eta$ (η はステップの易動度)の置きかえをすればよい。図5の渦巻ステップの形も同じように決まる。またファセットがある場合の成長形では V と駆動力の比例関係は崩れるが、与えられた過飽和度のもとでの各面の成長速度 $V(\phi; \Delta\mu)$ がわかっていれば議論は全く同じである。

5. 環境相での拡散と界面の不安定^[11]

今までの話は $\Delta\mu$ をいたる所一定だとしてきた。結晶が小さいうちはこれでよいが、大きくなると物質や熱の輸送の問題が起こる。⁴Heなどの例を除き一般にこの輸送機構は拡散方程式に支配されるので、(5)式で決まる運動学的な成長と拡散場($\Delta\mu$ の空間分布)の結合が問題である。拡散場としてはいくつかのものが関与し、気相成長では密度、混合物や溶液では溶質濃度、融液成長では温度などが主役を演ずる。ここでは簡単のために1成分の数密度 n だけで記述されるとしてみよう。“液相”内での輸送は拡散方程式で記述される：

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n \quad (8)$$

拡散による流れ $D \nabla n$ の界面に垂直な成分は界面の成長速度を与える。

$$V = \frac{1}{n_s - n} D \nabla_{\perp} n. \quad (9)$$

この速度 V は前と同様に(5)式で決まるもので、 $\Delta\mu = (\partial\mu/\partial n) \delta n$ と書くと(固相での n_s は一定とする)密度の平衡値 n_i からの外れ $\delta n = n - n_i$ の界面での値は $(\delta n < n_i < n_s)$ としておく)

$$\delta n = \lambda_D \nabla_{\perp} n + \lambda_s (n_s - n_i) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (10)$$

と書くことができる。ここで λ_D , λ_s は長さの次元を持つ定数で

$$\lambda_D = \frac{1}{n_s - n_i} \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)^{-1} \frac{D}{K},$$

$$\lambda_s = \frac{1}{n_s (n_s - n_i)} \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)^{-1} \alpha$$

である。 α も K も等方的と仮定しておく。

さて(8), (9), (10)にもとづいて成長する結晶の安定性の問題を考えてみよう。前節のような $\lambda_D \rightarrow \infty$ ($D \rightarrow \infty$)の場合には平衡形であれ成長形であれ形の変化に対しては常に安定である。ところが λ_D が有限の場合には不安定性があらわれる。あとで見るようにある条件のもとでは(8)を解く代わりにラプラス方程式

$$\Delta n = 0 \quad (11)$$

の各時刻での境界条件を満たす解で近似できる。等方性を仮定したから平衡形も成長形も球になる。(9), (10), (11)の球対称な解は、界面の座標を $\rho(\theta, \phi; t) = \rho_0(t)$ と書くと、

$$\delta n_0(r, t) = \delta n_{\infty} \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho_0 + \lambda_D} \left(1 - \frac{R_c}{\rho_0} \right) \frac{\rho_0}{r} \right], \quad (12)$$

$$\frac{d\rho_0}{dt} = D \frac{\delta n_{\infty}}{n_s - n_i} \frac{1}{\rho_0 + \lambda_D} \left(1 - \frac{R_c}{\rho_0} \right)$$

である。ここで R_c は球形臨界核の半径で無限遠での密度 δn_{∞} と $R_c = 2 \lambda_s (n_s - n_i) / \delta n_{\infty}$ で結ばれている。半径 ρ_0 の時間変化は第2式を積分して直ちに求まる。当然の結論だが、 $\rho_0 > R_c$ になって球は成長を始める。形が球形からわずかに外れて

$$\rho(\theta, \phi; t) = \rho_0(t) + \sum_{jm} \rho_{jm}(t) Y_{jm}(\theta, \phi)$$

となったとすると($Y_{jm}(\theta, \phi)$ は球関数)(11)の解は

$$\delta n(r, \theta, \phi; t) = \delta n_0(r, t) + \sum_{jm} \delta n_{jm}(t) \frac{Y_{jm}(\theta, \phi)}{r^{j+1}}$$

の形に書ける。(9)と(10)から δn_{jm} を消去して ρ_{jm} の時間変化を求めると

$$\frac{1}{\rho_{jm}} \frac{d\rho_{jm}}{dt} = \frac{1}{\rho_0} \frac{d\rho_0}{dt} \frac{(j-1)\rho_0}{\rho_0 + (j+1)\lambda_D}$$

$$\times \left[1 - \frac{(j+1)(j+2)}{2} \frac{\rho_0 + \lambda_D R_0}{\rho_0 - R_0} \right] \quad (13)$$

この右辺がもし正になればゆらぎ ρ_{jm} は成長してゆく。見てすぐわかるように、これは ρ_0 が大きくなると j の小さなモードについて起こる。 $j=1$ は並進だから常に零で、 $j=2$ が問題である。拡散係数 D が小さくて $\lambda_D \ll R_0$ ならば、この不安定が起こる臨界半径 ρ_c は

$$\rho_c = 7 R_0$$

で、臨界核と比べられるほど小さい。逆に D が充分大きく $\lambda_D \gg R_0$ ならば

$$\rho_c = \sqrt{6 \lambda_D R_0}$$

で、臨界核よりもずっと大きくなりうる。(13)から λ_D よりも短波長の不安定性が弱いこともわかる。

(12)式を使って(13)式を少し書きかえと

$$\frac{1}{\rho_{jm}} \frac{d\rho_{jm}}{dt} = \frac{d\rho_0}{dt} \frac{j-1}{\rho_0 + (j+1)\lambda_D} \times \left[1 - \frac{(j+1)(j+2)}{2\rho_0^2} \left(\frac{d\rho_0}{dt} \right)^{-1} D \frac{\delta n_\infty}{n_s - n_l} R_0 \right]$$

となる。ここで $\rho_0 \rightarrow \infty$, $j/\rho_0 \rightarrow k$ とすれば一様に成長する平面の波数 k のゆらぎの安定性が求められるだろう。この場合に、遠方での密度 $n_\infty + \delta n_\infty$ は、保存則を満たすように、 n_s に等しくなければならないから

$$\frac{1}{\rho_k} \frac{d\rho_k}{dt} = V_0 k \left[1 - \frac{1}{2} k^2 \frac{D}{V_0} R_0 \right] \quad (14)$$

を得る。ただし $V_0 = d\rho_0/dt$ である。外場や温度勾配を考えていない今の場合、長波長のモードは常に不安定である。(9)式からわかるように界面付近の n の勾配を特徴づける長さは $\Lambda = D/V_0$ で、不安定の起こる特徴的な波数は $k_c \sim 1/\sqrt{\Lambda R_0}$ と書ける。

拡散場によるこれらの不安定は Mullins-Sekerka^[2] の不安定と呼ばれている。図8に示したように、界面がゆらいで突き出た部分ができると、そこでは密度の勾配がまわりより大きいので成長は更に加速される。これが不安定の原因である。短波長のゆらぎは界

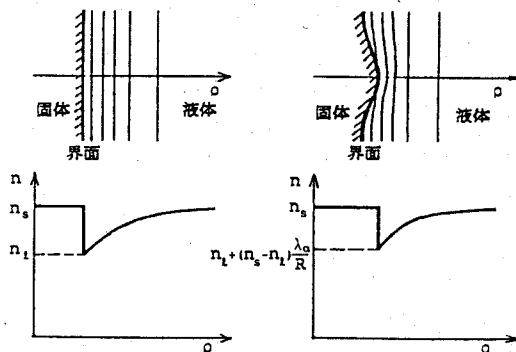


図8 Mullins-Sekerka の不安定：ゆらぎによって突き出た界面では濃度勾配が周りより大きいので更に成長が促進される。細線は等濃度面 ($\lambda_D = 0$ とした)。

面張力によって押さえられる。重力や温度勾配も考えると長波長のゆらぎも押さえられるので、実際には V_0 がある臨界値をこえると k_c 程度の波数のモードが不安定になる。これによって結晶は単純な外形を失う。

いったん形態不安定が起こったあとでどうなるかは線形理論からはわからず、それを越えた取り扱いが求められる。現在活発に研究が進められているおもしろいが困難な問題である。現実の結晶では α と K の異方性を反映して樹枝状結晶と呼ばれる美しい形が見られる。図9にシクロヘキサノールの $\Delta\mu$ の相違 (この場合は δT で決まる) による形態変化を示した。結晶はみなほぼ同じ大きさだが、 $\Delta\mu$ の増大とともに形態不安定が起こり、その特徴的な長さが $\Delta\mu$ の増大 (R_0 の減少) によって減少してゆくのが見てとれる。

上の計算では拡散方程式(8)の解をラプラス方程式(11)の解で代用する準静的近似をした。Mullins-Sekerka 不安定を特徴づける時間尺度 τ_{inst} は(14)から $(k_c V_0)^{-1}$ で、これと拡散場の緩和時間 $\tau_D \sim (k_c^2 D)^{-1}$ ((8)による) をくらべると

$$\frac{\tau_{inst}}{\tau_D} \sim \frac{k_c^2 D}{k_c V_0} \sim k_c \Lambda \gg 1$$

であり、拡散場を静的なもので近似してよいことがわかる。ラプラス方程式に従う拡散場内での凝集は、乱れが大きい時、大きな尺度では拡散に支配された凝集 (diffusion-limited aggregation, DLA) と呼ばれ、フラクタル的構造をつくることがわかっている^[1,2]。現実の樹枝状結晶は図9に見られるようにコンパクト

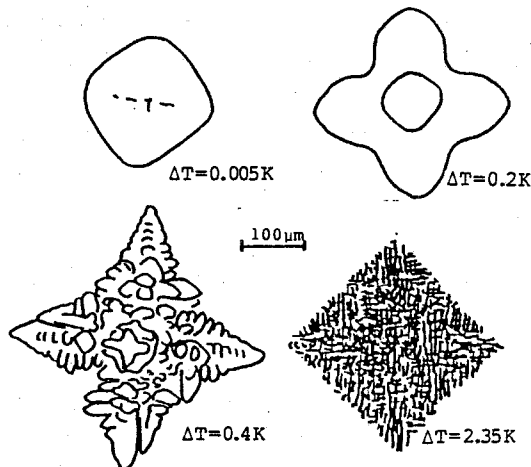


図9 シクロヘキサノール結晶の過冷却度の増大による形態不安定 ([12] にもとづく模写図)。

な構造をしておりフラクタルには見えないことも多い。これは成長速度が速いために準静的の近似が成り立たなくなり拡散場の長距離相関が遮蔽されてしまうからであろう。

この節の議論は成長速度 V が駆動力に比例することを仮定したので荒れた界面についてのみ正しい。しかしファセットがあって比例関係が破れる場合でも同種の不安定が起こり^[3]多様な結晶の外形をつくり出す。よく見慣れた美しい雪の結晶はその一例である。

6. おわりに

小さな結晶の種が生まれてから大きな結晶に成長してゆく過程をその形態変化を支配する物理法則に注目しながら順に見てきた。ここで考えた理想的な条件のもとでは、形を支配する物理量は界面自由エネルギー密度 $\alpha(\hat{n})$ と易動度 (成長係数) $K(\hat{n})$, そしてバルクの拡散係数 D である。結晶の対称性は α や K の異方性を定め、その周期性はラフニング転移を通じて α や K の特異性に反映される。 ξ , R_0 , λ_a , λ_b , Λ など幾つかの重要な長さの尺度が登場した。これらとの大小によって結晶は成長とともにいくつかの段階をへて形態を変える: α で決まる臨界核での平衡形、一様環境下の K で決まる成長形、拡散による非一様性の結果として起こる形態不安定と複雑な外形の出現などである。また同じ物質でも α や K の異方性は温度や不純物濃度によっても変化するからその形態は更に多様であ

る。結晶成長にはまだ定性的な説明すらついていない不思議な形態形成がずいぶん見られるが、自然の美しい造形のからくりはだんだんと明らかになっていると言える。

参考文献

- [1] W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **243**, 299 (1951).
- [2] W. W. Mullins and R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.* **34**, 323 (1963).
- [3] A. A. Chernov, *Kristallografiya* **16**, 842 (1971) [*Sov. Phys. Crystallogr.* **16**, 741 (1971)].
- [4] 黒田登志雄, 結晶は生きている (サイエンス社, 1984); 固体物理 **18**, 747 (1983); **19**, 145 (1984); **19**, 274 (1984); **19**, 682 (1984); **20**, 107 (1985); **20**, 710 (1985).
- [5] 大川章哉, 結晶成長 (裳華房, 1977).
- [6] ランダウ-リフシッツ, 統計物理学 (岩波, 1980).
- [7] 上羽牧夫, 固体物理 **20**, 431 (1985).
- [8] 太田隆夫, 物理学最前線 **10**, 1 (共立, 1985).
- [9] M. Krohn and H. Bethge, *1976 Crystal Growth and Materials* ed. E. Kaldis and H. J. Scheel (North-Holland, 1977) P. 141.
- [10] M. Uwaha, *J. Cryst. Growth*
- [11] 総合報告として: J. S. Langer, *Rev. Mod. Phys.* **52**, 1 (1980).
- [12] D. E. Ovsienko, G. A. Alfintsev and V. V. Maslov, *J. Cryst. Growth* **26**, 233 (1974).
- [13] 松下貢, 数理科学 **267**, 45 (1985).