

(8) 結晶成長における非定常現象に関する研究

研究代表者 工学部 感性デザイン工学科 横山悦郎

研究目的

天然にみられる結晶や実験室で結晶を育成した際、しばしば周期模様のパターンが形成される。それらは温度や過飽和度の成長条件の周期変化や、不純物の影響等によって出来ると一般に信じられている。しかしながら、それは推測の域を出ず、その生成条件の本質的理解は、大きく立ち後れていた。本研究の目的は、結晶にみられる周期的パターンが形成されるメカニズムを理論的に解明することである。ここでは、成長条件の周期変化等の外因説ではなく、系自身に周期変動を作り出す原因が内在する可能性を考察する。

ところで、非平衡状態において気相もしくは液層等の環境相に結晶核が生成された後、それが次第に成長し、どの様なパターンに発展するかという問題は、結晶と環境相を分割する界面（相界面）の移動速度（成長速度）がいかに決定されているかという問題に帰着する。この界面の移動速度は、以下の3つの素過程を考慮した拡散方程式を解くことにより原理的に求めることができる：

- (1) 成長單元である原子・分子を結晶界面に補給する過程（体積拡散過程）
- (2) 結晶界面で成長單元が結晶相に組み込まれる過程（界面カイネティック過程）
- (3) 結晶界面で発生した結晶化熱を輸送する過程もしくは界面で排除される不純物を輸送する過程（潜熱または不純物の輸送過程）。

これらの素過程を考慮した拡散方程式は、偏微分方程式（拡散方程式）の自由境界値問題（境界が動く）と位置付けられる。これは、シュテファン問題と呼ばれ境界が動く熱伝導問題として、古くから研究されている。しかしながら、結晶成長の問題は、境界条件に重要な特徴がある。すなわち、解くべき関数が既知として与えられるディリクレ(Dirichlet)

型境界条件や、その勾配が既知として与えられるノイマン (Neumann) 型境界条件ではなく、関数とその勾配がある関数で与えられるという特徴を持つ。具体的には、物質保存則の要請により、結晶界面へ流れ込むマクロな成長単元の量は、結晶界面で結晶相に取り込まれる成長単元の量に等しくなる。式で表現すれば、界面の法線方向の移動速度を V （成長速度）とし、成長単元の濃度を u とすると、

$$\left. \frac{\partial u}{\partial n} \right|_{\text{surface}} = V \quad (1)$$

となる。一方、成長速度は、界面カイネティック過程により、

$$V = \beta(\theta, \Delta u_s) \Delta u_s \quad (2)$$

$$\Delta u_s = u_s - u_E$$

と表せる。ここで、 u_s は結晶表面での濃度、 u_E は平衡濃度、 $\beta(\theta, \Delta u_s)$ はカイネティック係数と呼ばれ、結晶の方位 θ と表面濃度 u_s に依存する。例えば、分子的尺度でみて凹凸の少ない結晶表面の場合、結晶表面で成長單元を取り込む次のような過程を議論することによって β の表式が導かれる：表面上で2次元核生成やラセン転位の助けをかりて作られるステップと呼ばれる一段差の分子の厚みが形成されること、結晶表面に吸着した成長單元が、表面拡散を行いステップに到達すること、さらにステップに沿って折れ曲がり点であるキンクにたどり着くこと、ステップが結晶表面に沿って前進すること等。従って、式(1)と(2)で与えられる境界条件は、マクロ（拡散）とマイクロ（界面カイネティクス）を結ぶという重要な意味を持つ。

研究成果

本研究では拡散過程と表面カインティック過程という成長の素過程を考慮した1次元の拡散方程式を解き、成長速度が時間に対して如何なる挙動を示すか、また定常解及び振動解となるための条件を、ある数理モデルを提案することによって調べた。その結果、次の重要な結論を得た。すなわち、カインティック係数が、式(2)の Δu_s に関してヒステリシスを持つ場合、成長速度は振動することが分かった。ここで言うヒステリシスとは、図1で示すものである。非平衡度 Δu_s の増加とともにある臨界濃度 Δu_s (A点)で成長が始まる(通常2次元核生成の臨界過飽和度に対応する)。一方、一端成長が起こると、非平衡度 Δu_s が減少しても濃度 Δu_s (C点)までは、成長できる現象である。すると、図2に示すような成長速度の周期的振動が起こる。このヒステリシスは、ステップが運動している場合と停止している場合とは、そのエッジ自由エネルギーが、不純物のエントロピー効果により、その値が異なる為と考えられる。しかし、定量的考察は現在のところ行っていない。今後の課題である。

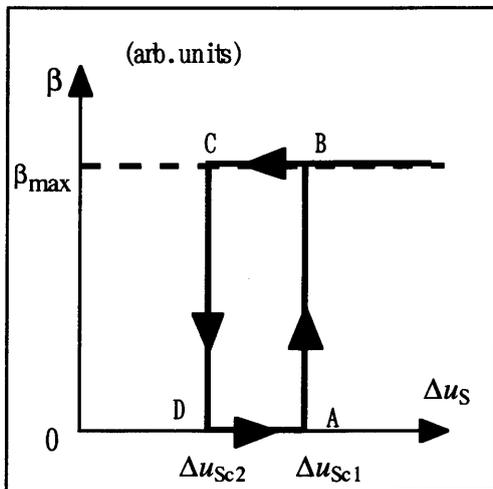


図1

産業技術への貢献

結晶の振動累帯構造 (oscillatory zoning) もしくは成長縞 (growth banding) の形成されるメカニズムは現在のところ分かっていない。結晶育成技術に

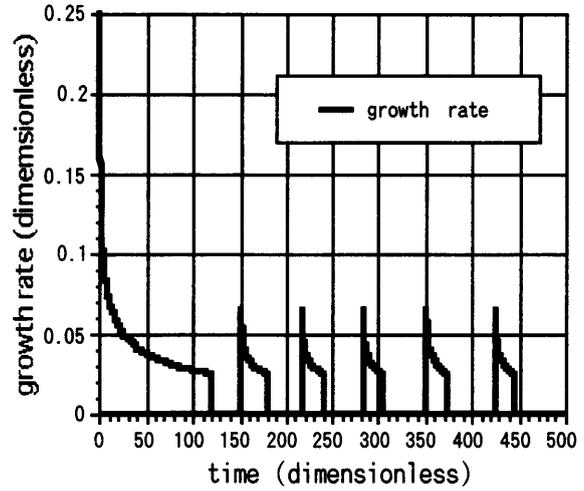


図2 $\beta_{max}=0.5, \Delta u_{sc1}=0.2, \Delta u_{sc2}=0.05, u_E=0.5, u_s(t=0)=1$ の場合

関して、成長縞を無くすことは大きな課題であり、その方面への寄与が将来考えられる。

研究発表

- 1) 横山悦郎、吸着の活性化エネルギーが晶相変化に及ぼす効果、日本結晶成長学会誌 (第28回結晶成長国内会議予稿集), Vol.24 No.2(1997) 67.

グループメンバー

氏名	所属	職(学年)
横山 悦郎	工・感性デザイン	助教授

連絡先

TEL : 0836-35-9944

E-mail : yokoyama@sip.eee.yamaguchi-u.ac.jp