

解説

平面界面の不安定化への結晶の異方性の効果

Effect of Crystal Anisotropy on Instabilities of Flat Interfaces

佐藤正英*^{1,*2}, 上羽牧夫*¹ *¹名古屋大学大学院理学研究科, *²学習院大学計算機センターMasahide Sato*^{1,*2} and Makio Uwaha*¹ *¹ Department of Physics, Nagoya University*² Computer Center, Gakushuin University

(received for publication December 19, 1998)

We review effects of crystal anisotropy in pattern formation of flat interfaces in three systems: an isolated step growing in the surface diffusion field, a flat interface growing from the undercooled melt and a solid-superfluid interface of ⁴He with a tangential flow. In each system, when the interface becomes unstable, nonlinear effect induced by a large amplitude fluctuation causes a chaotic behavior in the isotropic interface. When anisotropy of the interface exists, the chaotic behavior can be suppressed and a periodic regular pattern may appear.

§1 はじめに

界面のパターン形成への結晶の異方性の効果として良く知られているのは、過冷却融液からの結晶成長時の回転放物体界面の安定化であろう^{1,2)}。界面での表面張力を考慮しない条件のもとでは、過冷却融液中で定常成長する界面として Ivantsov 解³⁾とよばれる回転放物体界面が存在する。しかし、この界面は速度とその先端での曲率を独立に決めることができず不安定な解であり、異方性を考慮した界面のスティフネスの効果を取り入れることで安定に定常成長する界面が得られる。

このように、異方性は界面のパターン形成において重要な働きをしている。異方性の由来としては界面のスティフネスの異方性のほかに界面でのカイネティクスの異方性がある。また、界面が対称性の良い方向を向いているかいないかにより、これらの異方性が成長方向に対して対称になる場合と非対称になる場合とが考えられる。ここでは、由来や対称性によって異方性が界面の運動にどのように働くのかを、一番簡単な平面界面の場合について考えてみよう。特に以下では3つの異なった系：結晶相と表面拡散場との界面である原子ステップの場合⁴⁾、過冷却融液と結晶相の界面の場合、およびヘリウムの結晶相と超流動相の界面の場合⁵⁾について、振幅の増加による非線形効果と組み合わせり、異方性の効果が界面の時間発展にどのように効くのかをまとめて紹介する。

E-mail : sato@edu2.phys.nagoya-u.ac.jp

名古屋大学大学院理学研究科

〒464-8602 名古屋市千種区不老町

Department of Physics, Nagoya University

Furocho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8602, Japan

学習院大学 計算機センター

〒171-8588 東京都豊島区目白 1-5-1

Computer Center, Gakushuin University

1-5-1 Mejiro, Toshimaku, Tokyo 171-8588, Japan

§2 ステップの蛇行の場合

気相成長時の直線ステップの不安定化としては、ステップに沿った揺らぎに対して直線ステップが不安定になる「蛇行」と、微斜面上での等間隔なステップ列の配置が不安定になる「バンチング」がある。これら2つの不安定化を分離して考えて良いかどうかは不安定化を引き起こす原因や状況によるが、ここでは、Schwoebel 効果⁶⁾による孤立ステップの蛇行⁷⁾への、ステップ・カインティクス⁸⁾の異方性の効果を考えることにする⁴⁾。

気相成長のような希薄な環境相からの成長の場合、成長するための物質の輸送である表面拡散が律速過程となる。気相から結晶表面に入射した原子は吸着原子となって結晶表面上を拡散する。吸着原子は拡散しているうちに結晶表面を離脱してまた気相へと戻る。このような過程を時間的空間的に平均すれば、入射頻度 f で入射し滞在時間 τ のあいだ拡散係数 D_s で結晶表面上を拡散する吸着原子の密度 $c(r, t)$ について、拡散方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_s \nabla^2 c - \frac{1}{\tau} c + f \quad (1)$$

を考えることができる。結晶表面上を拡散している吸着原子のうちで、滞在時間中にステップ位置に到達できたものはステップに取り込まれる。一般的には、上段側のテラスからと下段側のテラスからでは原子の取り込まれやすさに差(カインティクスの非対称性)があると考えられる。この効果は Schwoebel 効果⁶⁾ と呼ばれ、実験的にも存在することが確認されている⁸⁾。ステップが下段側のテラスと原子のやり取りをしやすいときには、ステップが前進しているときに蛇行することがわかっている⁷⁾、一番極端な場合である上段のテラスとの原子のやり取りがない場合を考えることにしよう。ステップ位置での質量の保存を考えることでステップの法線方向の速度は

$$v_n = -\Omega D_s \hat{n} \cdot \nabla c|_+ \quad (2)$$

で与えられる。ここで Ω は原子の面積、 \hat{n} はステップの法線ベクトルを、 $+$ はステップの前方：下段側であることを示す。また、ステップの前進速度は、吸着原子密度があまり高くなければ、吸着原子密度と平衡原子密度 c_{eq} との差に比例する

と考えると良いので、カインティック係数 K を用いて

$$v_n = \Omega K (c|_+ - c_{eq}) \quad (3)$$

と表わせる。ステップが平均的に x 方向に沿って存在し y 方向に進んでいるとする。 y 方向の単位ベクトルを \hat{e}_y とすれば、ステップの法線方向の速度 v_n とステップ位置 $y = \zeta(x, t)$ の時間変化の間には、 $v_n = (\hat{n} \cdot \hat{e}_y) \zeta_t$ の関係が成り立つ(下つきの添字 t や x はその変数での微分を示す)。したがって、(2)式と(3)式を境界条件として(1)式を解き v_n を得れば、ステップの時間発展 $\partial \zeta$ がわかる。一般的にはカインティック係数には異方性があるため良いので、カインティック係数はステップの方角の関数になっており、

$$K = K_0 + K_1 \zeta_x + K_2 \zeta_x^2 + K_3 \zeta_x^3 + \dots \quad (4)$$

と表わせるとする。ステップが対称性の良い方向を向いているならば、(4)式で奇数乗の項は現れない。ここではより一般的な場合として、ステップが対称性の良い方向を向いていない場合を考えて、この効果を表す最低次の項のみを取り入れ $K = K_0 + K_1 \zeta_x$ として蛇行に対する異方性の効果を考える。

ここで考えるステップの運動は吸着原子の運動に比べれば非常にゆっくりなので、準静的近似 ($\partial c = 0$) を用いる。直線ステップが前進している場合について考えよう。吸着原子の密度は表面拡散距離と呼ばれる特徴的な長さ $x_s = \sqrt{D_s \tau}$ で指数関数的に変化し、ステップから十分に遠方では一定値 $f\tau$ に収束する。このときのステップの速度は

$$v_0 = \frac{\Omega D_s K_0}{D_s + K_0 x_s} (\tau f - c_{eq}^0) \quad (5)$$

で与えられる²⁾。ここで直線ステップが少し揺らいでステップの一部が下段側に突き出したとしよう。この部分の下段側のテラスでは吸着原子密度が直線部分に比べて急に変化することになるので、ステップへの原子の取り込み量が増加して、この部分は直線部分に比べて前進速度が速くなる。これはステップの方線方向の速度が(2)式のように表わせることからわかる。(3)式の見方をするならば、この突き出た部分は下段側のテラスで吸着原子密度が多い部分に接していることになるから、平衡原子密度と界面での吸着原子密度

の差が広がり原子の取り込み量が増加するとみることでもできる. ここでは, (2)式と(3)式が等しいという条件を使って拡散方程式を解いているのでいずれの解釈もできるわけである. もし上段のテラスと下段のテラスからの原子の取り込みやすさの非対称性が無ければ, この効果は上段のテラスによって打ち消される. 下段からの方が取り込みやすければ, 下段からの原子の取り込みの増加のみが効いてきて突き出した部分は直線部分に比べて速く進み, ますます突き出していくことになる. これだけならどのような揺らぎに対してもステップは不安定になるが, ステップ・スティフネスがあることでステップの突き出た部分は融けて直線に戻ろうとする. 曲率 κ で曲がった部分の平衡原子密度 c_{eq} は, ステップ・スティフネス $\tilde{\beta}$ を用いて

$$c_{eq} = c_{eq}^0 \left(1 + \frac{\Omega \tilde{\beta}}{k_B T} \kappa \right) \quad (6)$$

と書ける^{1,2)}. 第2項目はギブス-トムソン効果と呼ばれ, 大きな曲率を持っている部分ほど平衡原子密度が高くなり融けやすくなることを表わす. 結局, 拡散場の働きと, ステップ・スティフネスの働きの競合で, 直線ステップが揺らぎに対して安定になるのか, 不安定になり揺らぎが増大するのかが決まる. これは Mullins-Sekerka タイプの不安定化⁹⁾である.

ここまででは直線ステップが不安定になる大まかなメカニズムを考えてきた. 直線ステップの蛇行はステップ・カイネティクスの非対称性が引き起こし, ステップ・カイネティクスの異方性の役割は現れてこなかった. 異方性はステップに沿った揺らぎの伝播を引き起こす. $K_1 > 0$ とするならば, 突き出した部分の右側 ($\zeta_x < 0$) ではカイネティクス係数は小さくなりステップの速度は遅くなる. 逆に, 左側 ($\zeta_x > 0$) ではカイネティクス係数は大きくなりステップは速く動くことになる. したがって, Fig. 1 のように, 揺らぎの振幅は増幅しながら x 軸に沿って動いていくことになる.

直線ステップが蛇行しステップに沿ってその揺らぎが伝播することは, ステップに波数 q の微小な揺らぎを加えた境界条件のもとで拡散方程式を解くことで, より明らかになる. ステップが直線

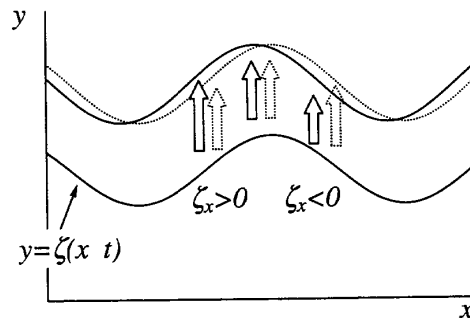


Fig. 1 Propagation of a fluctuation along the step with an inclination-dependent K .

から少し揺らいで, $\zeta = v_0 t + \delta\zeta(x, t)$ となり, 拡散場もそれに伴い $c = c_0(z) + \delta c(x, z, t)$ となったとする. $\delta\zeta, \delta c \propto e^{iqx + \omega t}$ として拡散方程式を解くと, 揺らぎの増幅率 ω が波数の関数として得られる⁴⁾. 特に, 蛇行の波長が表面拡散距離よりも長波長であるとすれば,

$$\omega \approx iv_1 q + v_2 q^2 + iv_3 q^3 + v_4 q^4 \quad (7)$$

となる. 長波長の揺らぎに対するステップの安定性を決めているのは q^2 の項で, v_2 はステップの速度 v_0 とステップ・スティフネスで決まる臨界値 v_c との差に比例する ($v_2 \propto v_0 - v_c$). 過飽和度が十分に高くなり閾値を超えて $v_0 > v_c$ となれば, $v_2 > 0$ となる. 長波長 ($q < q_c$) の揺らぎに対して $\text{Re } \omega > 0$ となるので, 直線ステップは不安定化し蛇行する. 短波長 ($q > q_c$) の揺らぎに対しては, ステップ・スティフネスの効果で $v_4 < 0$ となっていることから直線ステップは安定である. q_c は $v_2 q^2$ と $v_4 q^4$ がちょうど釣り合う波数で $q_c = \sqrt{v_2/v_4}$ で与えられ, 最も不安定である波数は $q = q_c/\sqrt{2}$ となる. ステップ・カイネティクスの異方性が現れるのは ω の虚部で $v_1, v_3 \propto (K_1/K_0)v_0$ となっている. この部分はステップに沿った揺らぎの伝播を表わす. したがって, 速度が大きくなり臨界値を超えれば, v_2 と v_4 で決まる波数の揺らぎは指数関数的に増幅しながらステップに沿って $v_x \approx -v_1$ の速度で伝播することになる. (7)式で $q \rightarrow -i\partial/\partial x, \omega \rightarrow \partial/\partial t$ という置き換えをすればステップの時間発展を決める線形の方程式

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = v_1 \frac{\partial \zeta}{\partial x} - v_2 \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} - v_3 \frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^3} + v_4 \frac{\partial^4 \zeta}{\partial x^4} \quad (8)$$

が得られる. しかし, 揺らぎの振幅は指数関数的

に増加するので、(8)式に振幅の増幅に伴う非線形効果を取り入れる必要性がでてくる。最初に取り入れるべき項としては、有名な Kardar-Parisi-Zhang 方程式¹⁰⁾に含まれる非線形項と同じ由来を持つ非線形項 $(\partial\zeta/\partial x)^2$ が考えられる。y軸方向から θ だけずれた方位を向いている直線ステップの法線方向の速度を $v(\theta)$ ((5)式で $K_0 \rightarrow K_0 + K_1 \tan \theta$ としたもの)とするとy軸方向に対する速度 v は

$$v \approx v(0) + v'(0) \frac{\partial\zeta}{\partial x} + \frac{1}{2} (v(0) + v''(0)) \left(\frac{\partial\zeta}{\partial x} \right)^2 \quad (9)$$

で与えられる。 ζ_x の項は(8)式の第1項としてすでに現れており、 ζ_x^2 が取り入れる非線形項となる¹¹⁾。(8)式にこの非線形項が加われば非線形の時間発展方程式が得られるわけである。不安定化の閾値 v_c からのずれの大きさを示すパラメータ $\varepsilon \propto v_0/v_c - 1$ を導入して、規格化した座標 $X (\propto \sqrt{\varepsilon}x)$ 、時間 $T (\propto \varepsilon^2 t)$ および揺らぎの振幅 $H (\propto \varepsilon^{-1}\zeta)$ を用いれば

$$\frac{\partial H}{\partial T} = -\frac{\partial^2 H}{\partial X^2} + \delta \frac{\partial^3 H}{\partial X^3} - \frac{\partial^4 H}{\partial X^4} + \left(\frac{\partial H}{\partial X} \right)^2 \quad (10)$$

とパラメータ $\delta \propto K_1/(K_0\sqrt{\varepsilon})$ だけを含んだ形に整理できる(一階微分の項が消えたのはガリレイ変換による)。(10)式は Benney 方程式¹²⁾と呼ばれる式の形をしており、 δ の値によってその振舞いが変わる。 $\delta=0$ の場合は、この式は蔵本-

Sivashinsky(KS) 方程式^{13,14)}とよばれる式となる¹⁵⁾。非線形項があることで振幅の発散は抑えられるが、その一方で、Fig. 2にみられるように十分に時間がたってもその解のパターンは定常なパターンにならずカオス的な振舞いを続ける。このことは格子モデルでのモンテカルロ・シミュレーションでも確かめられている¹⁶⁾。ここにカイネティクス¹⁷⁾の異方性の効果が入ると($\delta \neq 0$)、ステップの時間発展の様子はがらりと変わる。異方性があるならば不安定化が起きる臨界値に近づけば近づくほど δ の値は大きくなる。 $\delta \rightarrow \infty$ の場合には Korteweg - de Vries 方程式になり、(10)式はソリトン解やクノイド波などの定常波を解に持つ。 δ がそこまで大きくならなくても $\delta \approx 1$ となれば左右非対称な周期的なパターンが現れるのが数値計算からわかる¹⁷⁾(Fig. 3)。

今までは $K_1\zeta_x$ のタイプの異方性の効果を考えてきた。これが $x \leftrightarrow -x$ の反転対称性を破る項であり、(10)式の中で3階微分の項として現れ、不安定化した直線ステップが規則的なパターンを作る働きをしている。もし、ステップが対称性の良い方向を向いていたならば、カイネティクス係数の異方性としてまず取り入れるべき項は ζ_x^2 のタイプの項になる。 ζ_x のタイプの異方性の効果が線形の安定性を決める(7)式に現れてきたのに対して、 ζ_x^2 のタイプの異方性の効果は線形の安定性の範囲では現れない。最初に現れるのは(10)式の ζ_x^2 の非線形項の係数を変化させることとして現れるの

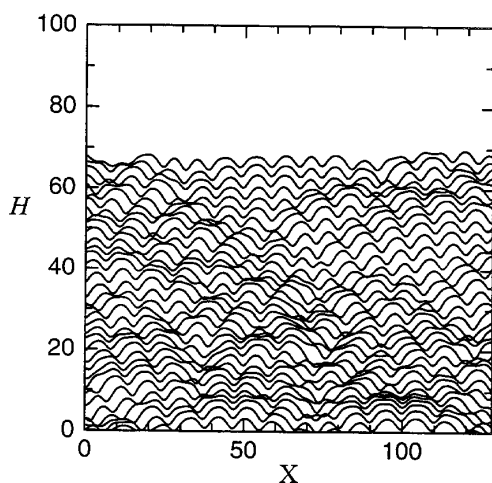


Fig. 2 Time evolution of fluctuation in the Kuramoto-Sivashinsky equation.

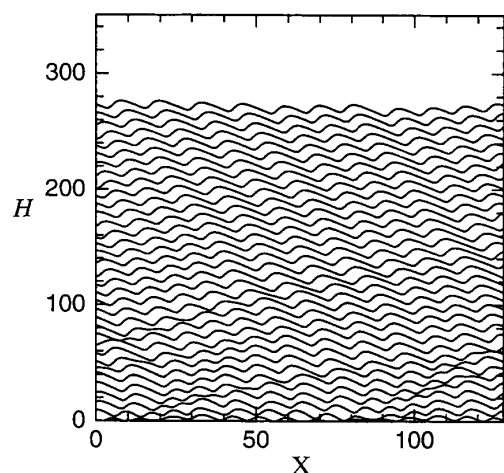


Fig. 3 Time evolution of a solution of the Benney equation with $\delta=1.5$.

で、最低次の非線形項を取り入れた範囲まででは、この効果はステップのパターンをカオス的から周期的に変えることはできない。

ζ_x^2 のタイプの異方性の高次の非線形項への効果は、異方性がステップ・スティフネスに加わった場合については漸減摂動法を用いて具体的に求められている¹⁸⁾。このとき、ステップの運動は

$$\frac{\partial H}{\partial T} = - \left[1 - \gamma_2 \left(\frac{\partial H}{\partial X} \right)^2 \right] \frac{\partial^2 H}{\partial X^2} - \frac{\partial^4 H}{\partial X^4} + \left(\frac{\partial H}{\partial X} \right)^2 \quad (11)$$

となる。(11)式では、スティフネスに含まれる異方性そのまま現れてきた形となっており直観的な理解とも一致している。(11)式を数値的に解くと、 γ_2 が十分に大きい場合には KS 方程式で現れたカオス的な運動が抑えられることがわかる。カオス的なパターンが抑えられるのは Benney 方程式の場合と同じであるが、解のパターンは y 軸に関して対称であり揺らぎの波形の伝播はおきない。それに加えて、この非線形項の係数は実は $\gamma_2 \propto \varepsilon^2$ となっているので、蛇行が起きる閾値に近づくにつれ異方性の効果はどんどん小さくなることもカイネティクスの異方性の場合とは異なっている。KS 方程式の解はせいぜい $(\partial H / \partial X)^2 \sim 1$ であることを考えると、ステップの速度が十分に速く $\gamma_2 \sim 1$ となるときに、 $1 - \gamma_2 (\partial H / \partial X)^2 \approx 0$ が成り立ち、長波長の揺らぎに対する不安定化を決めている $\partial^2 H / \partial X^2$ の効果が効かなくなり規則的なパターンが得られる。また、 $\gamma_2 < 0$ の場合には $1 - \gamma_2 (\partial H / \partial X)^2 > 0$ であるので、非線形項は $(\partial^2 H / \partial X^2)$ の効果を増加させる働きをして、カオス的な振舞いを打ち消すことはできない¹⁸⁾。

ステップ・スティフネスに z_x に比例する異方性がある場合も考えられる。このときには $\zeta_x \zeta_x^2$ のタイプの非線形項が現われ、異方性の効果を取り入れたステップの運動は

$$\frac{\partial H}{\partial T} = - \left(1 - \gamma_1 \frac{\partial H}{\partial X} \right) \frac{\partial^2 H}{\partial X^2} - \frac{\partial^4 H}{\partial X^4} + \left(\frac{\partial H}{\partial X} \right)^2 \quad (12)$$

で表わされる⁴⁾。この場合も異方性の効果は不安定化の臨界速度に近づくほど小さくなる。この異方性の効果は Benney 方程式の場合と同様にパターンのステップに沿った伝播を作り出す。 γ_1 の

値があまり大きくなりすぎると波の振幅の発散が起きてしまうので、この項を取り入れただけでステップの振舞いを考えることはできなくなる。振幅の発散が起きないような範囲の γ_1 ではカオス的な運動は抑えられてくるが、Benney 方程式の場合とは異なり完全に周期的なパターンはみられない。

§3 融液成長の平面界面の場合

次に過冷却融液から結晶化が起きる場合を考えよう。融液からの成長の場合、環境相が固化すべき物質でできているので、物質の供給ではなく固化の際に生じる潜熱の排除が律速過程となる。以下では、界面の不安定化の機構をできるだけ簡単に調べるために、固体側への熱の拡散については考えないこととする。液体内の熱拡散は熱拡散係数を D として温度に関しての拡散方程式

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \nabla^2 T \quad (13)$$

から決定される。界面の方線方向の速度を v_n 、潜熱を L とすれば、単位時間単位体積当たり生じる熱量は $v_n L$ と表わせる。界面でのエネルギーの保存則を考えると、これが拡散によって運ばれるので、定圧比熱を C_p とすれば

$$v_n L = - D C_p \hat{n} \cdot \nabla T \quad (14)$$

が界面で成り立つ。また、界面の法線方向への速度は過冷却融液の界面での温度 T_i の融点 T_M からのずれに比例するとみなせるので、カイネティック係数 K_T を用いて

$$v_n = K_T (T_M - T_i) \quad (15)$$

と表わせる。

定常成長している平らな界面を考え、その一部が融液側に突き出たとしよう。この突き出た部分の前方では平面に比べて融液中の温度勾配が急になるので潜熱が放出しやすくなる。これは(14)式からみた見方であるが、カイネティック係数が有限な場合には、突き出した部分は界面のほかの部分よりも冷えた融液に接している所以で潜熱が放出しやすくなる、と(15)式からみた解釈もできる。これだけならばこの部分はどんどん突き出すが、突き出た部分ではギブス-トムソン効果によって融

点が下がるので、過冷却度が下がり結晶の成長が抑えられ、界面は平らに戻ろうとする。これら2つの効果の競合で前者が勝てば、界面は長波長の揺らぎに対して不安定化することになる。ステップの不安定化のときの「過飽和度」が「過冷却度」に置き換わっただけで、不安定化のしくみは同じである。

もうすこし詳しく調べるために、平面界面に特定の波数の揺らぎを与え、その揺らぎの増幅がどのように表わされるのか考えてみよう^{1,2)}。一番簡単なのは、カイネティック係数が無限大で界面では局所平衡が成り立っているときである。まず、この場合の2次元平面内での1次元界面の不安定化について、準静的近似の範囲内で考えてみる¹⁹⁾。局所平衡を仮定したので、(15)式は

$$T_i = T_M \left(1 - \frac{\tilde{y}}{L} \kappa \right) \quad (16)$$

となる。右辺の第2項がギブス-トムソン効果で、 \tilde{y} は界面のスティフネスを表わしている。融液の界面側の十分遠方で温度が一定値 T_∞ となっているとすれば、平面界面の温度場は $e^{-vz/D}$ で減衰する。界面と温度場に微小な揺らぎ $\delta z, \delta T \sim e^{iqx + \omega t}$ が加わったとして拡散方程式を解くと増幅率 ω が波数の関数として得られる。特に、揺らぎの波長が拡散長 ($2D/v$) に比べて短ければ、

$$\omega = \left(v - \frac{C_p D \tilde{y} T_M}{L^2} q^2 \right) |q| \quad (17)$$

となる。右辺第1項は拡散場による不安定化の効果であり、第2項はギブス-トムソン効果による安定化の効果である。(17)式では長波長では常に不安定となっている。

局所平衡が成り立っているとすると、無次元化した過冷却度 $\Delta (\equiv (T_M - T_\infty) C_p / L)$ が $\Delta = 1$ の条件を満たしているときしか定常成長する平面界面が許されず、界面の速度は決めることができない。界面のカイネティックの効果を取り入れると、定常成長する平面界面は $\Delta > 1$ で可能になり、成長速度も過冷却度を決めると自動的に決まる。 $\Delta > 1$ を満たしていても過冷却度があまり大きくないときには平面界面は不安定であるが、過冷却度が十分に大きくなると平面界面の不安定化が抑えられる²⁰⁾。平面界面の安定化が起きる臨界

過冷却度近傍での界面の運動は非線形項まで含めて調べられており²¹⁾、界面カイネティックの異方性が無ければ、臨界点近傍では界面の運動はKS方程式で表わされることがわかっている。ただこのような過冷却の増大による不安定から安定への遷移を実験で観察することは純粋な物質の過冷却の場合には難しく、むしろ不純物の排除が問題となる一方向凝固の場合には可能性があると考えられている²¹⁾。

次にカイネティックの異方性の効果を考えよう。ステップの場合と同様に、 $K_T = K_0 + K_1 \zeta_x$ と書けるとする。この場合には、拡散方程式を解くことで揺らぎの増幅率が

$$\begin{aligned} \frac{\omega}{D} + \frac{v^2}{D^2} = \frac{1}{2} \left[-\frac{\omega}{K_0} + \frac{v}{D} - dq^2 + iq \frac{K_1 v}{K_0^2} \right] \\ \times \left[\frac{v}{D} + \sqrt{\left(\frac{v}{D} \right)^2 + 4q^2 + \frac{4\omega}{D}} \right] \end{aligned} \quad (18)$$

ただし、

$$d \equiv \frac{C_p T_M \tilde{y}}{L^2}$$

で与えられる。不安定から安定の臨界速度 v_c の近くでは(18)式は長波長の揺らぎに対して、

$$\omega = i\alpha_1 q + \alpha_2 q^2 + i\alpha_3 q^3 + \alpha_4 q^4 \quad (19)$$

の形に展開できる。ここで、 $\alpha_1, \alpha_3 \propto (K_1/K_0)v$ および $\alpha_2 \propto (v_c - v)$ である。 α_2 の形から1次元平面界面は臨界速度以下で長波長の揺らぎに対して不安定化することがわかる²⁰⁾。局所平衡が成り立っている場合には(17)式で表わされるように q と q^3 の釣り合いで最も不安定になる波数が決まるのに対して、カイネティック係数が有限になると q^2 と q^4 の釣り合いで不安定化が決まるようになる。カイネティックが有限の場合の長波長の揺らぎに対する線形増幅率(19)式は(7)式と同じ形をしているので、非線形効果も直線ステップの場合と同様に取り入れることができ、界面の運動はBenney方程式で表わされる。つまり、過冷却融液からの平面界面の成長の場合にも、カイネティック係数が有限の場合には異方性があることで非線形項が作り出すカオス的な挙動が抑えられることになる。§2で取り扱った直線ステップの蛇行と、ここで取り扱った過冷却融液からの成長の場

合には、拡散場が界面の前後で非対称であることが不安定化を引き起こし、臨界値に近づくと最も速く成長する波長は無限に長くなった。これとは異なり、有限の波長から不安定化が起きるような系として、不純物を含む融液での一方向凝固やヘリウムの結晶-超流動相界面などがある。ここでは次にヘリウムの結晶-超流動相界面での不安定化と異方性の効果について考える。

§4 ヘリウムの場合

ヘリウム (^4He) の超流動相と固相の界面で、界面に沿って超流動相の流れがあると、平面界面が不安定になり波打つことが予想されている²²⁾。ここでは、不安定化した後の振舞いに結晶の異方性が及ぼす効果について考える⁵⁾。 ^4He の結晶成長の場合は、§3 で扱った場合と似ている。しかし、熱伝導率が異常に大きく、しかも潜熱はほとんどないので結晶化に伴う潜熱の排除が無視できる。したがって、この場合は液相についての流体方程式を解いて物質の流れを調べることになる。簡単のため $T=0$ を考え熱の輸送は無視する。超流体の流れはポテンシャル流になるので流体の速度はラプラス方程式

$$\Delta\phi=0 \quad (20)$$

を満たす速度ポテンシャル ϕ を用いて

$$v=\nabla\phi \quad (21)$$

で与えられる。固液界面での質量の保存を考えると

$$\rho_l\nabla\phi+(\rho_s-\rho_l)\zeta_t=0 \quad (22)$$

が成り立つ。ここで、 ρ_l と ρ_s はそれぞれ液相と結晶相での密度である。このほかに界面では運動量の保存とエネルギーの保存を考える必要がある、この2つの保存則から界面の運動を決める式として

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\rho_l(\nabla\phi)^2-(\rho_s-\rho_l)g\zeta-(\rho_s-\rho_l)\phi+\tilde{\gamma}\kappa \\ =\frac{\rho_s}{mK}(\hat{n}\cdot\mathbf{e}_z)\zeta_t \end{aligned} \quad (23)$$

を採用することにする。左辺第1項は流体の運動エネルギー、第2項は重力の効果で g は重力加速度を表わし、第3項は圧力の効果(流体の圧力は

$P=-\rho_l\phi$) である。保存則はこの3項の和がゼロになることを要求する。これに界面張力の効果 $\tilde{\gamma}\kappa$ を加えたものは、通常の平衡条件 $\mu_l-\mu_s=0$ の一般化になっている。界面のカイネティック係数 K が有限であるならば、これが界面の成長速度に比例すべきなので(23)式が得られる(m は ^4He の質量)。ここでは、平面界面は xy 面内にあり z 軸方向に界面が前進するとした。

やはりこれまでと同様に、まず微小な揺らぎを界面に与えて線形解析を行う。平面界面に波数 k の揺らぎ $\delta\zeta\sim e^{ikx-i\omega t}$ が加わったとする。界面の揺らぎにあわせて速度ポテンシャルにも揺らぎが加わる。速度ポテンシャルがラプラス方程式(20)式を満たしていることから z 方向へは同じ波数 k で減衰することがわかる。超流動相に流れがないときには、微小な揺らぎに対して界面は安定で減衰振動することがわかっている。この振動は波として界面を伝わり、結晶化波(crystallization wave)と呼ばれる^{23,24)}。自由液体の表面張力波-重力波にあたるものである。

ここでは超流動相に揺らぎの波数ベクトルと同じ方向に一樣流がある($\phi=vx$) 場合を考えることとする。(22)式と(23)式から分散関係

$$\left(\omega+kv\frac{\rho_l}{\rho_s-\rho_l}\right)^2=\omega_0^2(k)-i\omega\kappa u \quad (24)$$

が得られる。ここで、 u は界面でのカイネティクスが有限であるために現れる項でカイネティック係数に反比例する。この項があることで、波の減衰が起こる。(24)式の中の $\omega_0(k)$ は流れがなく、 $u=0$ のときの振動数を表わしている。 $u\rightarrow 0$ の場合を見れば

$$\omega=\omega_0(k)-kv\frac{\rho_l}{\rho_s-\rho_l} \quad (25)$$

となっていることからわかるように、流れがあることでドップラー効果が起きている。このドップラー効果の符号は普通の場合と逆になっているが、これは結晶化に伴う界面の揺らぎが流れの上流方向に伝播するからである。(25)式は Fig. 4 のようになる。 $v=0$ では $\omega=\omega_0$ となり、長波長の重力波と短波長の表面張力波の入れかわりが $\omega(k)$ の曲がりで見えてとれる。流れがあると、下流側へ伝わる波の ω の値が小さくなり、 $v=v_c$ と

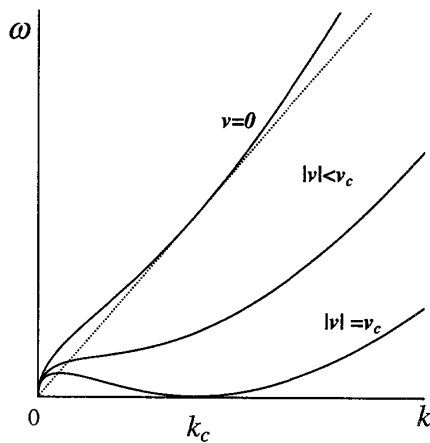


Fig. 4 Change of the crystallization wave spectrum with tangential flow.

なると毛管長程度の有限の波数

$$k_c = \sqrt{\frac{(\rho_s - \rho_l)g}{\tilde{\gamma}}} \quad (26)$$

の所で $\omega=0$ となる。超流体の流れの速度が v_c を超えると k_c 近くの波数の揺らぎに対して $\text{Im } \omega > 0$ となり不安定になる。ステップの場合や過冷却融液からの成長の場合には不安定化が起きるのは長波長の極限からであったが、この場合には有限な波数で不安定化が起きている。流れの効果が $\sim k$ であるのに対して、長波長では ω に含まれる重力の効果が $\sim \sqrt{k}$ で効いてきて振動数を大きくし安定化するためである。普通の結晶成長ではこの効果は小さいので問題にならない。この現象は2種類の液体の界面で起きる層流の Kelvin-Helmholtz 不安定性とよく似ている。不安定化が起きるために必要な流れの速さとそのときの波長はおよそ 4 cm/s と 0.3 cm と見積もれる。

次に不安定化した界面がどのような運動をするのかを調べてみよう。ここでは、Wollkind と Segel²⁵⁾ が用いた方法を使う。これは不安定化が起きる臨界波数の高調波を用いて揺らぎの振幅を

$$\zeta = a\zeta_{11} e^{ik_c x} + a^2 \zeta_{22} e^{i2k_c x} + a^3 \zeta_{33} e^{i3k_c x} + a^2 a^* \zeta_{32} e^{ik_c x} + \dots \quad (27)$$

と展開し、振幅の大きさを表わす $|a|$ の時間発展を求める方法である。 $|a|$ の時間発展も

$$\frac{d|a|}{dt} = \mu_1 |a| + \mu_3 |a|^3 + \mu_5 |a|^5 + \dots \quad (28)$$

と展開して計算する。不安定化の臨界点では $\mu_1 = 0$ である。異方性がない場合には、 $\mu_3, \mu_5 > 0$ と

なっている。したがって、ここまでの展開の範囲では $d|a|/dt > 0$ が常に成り立っており、振幅は際限なく増加し続けることになる。ここで界面のスティフネスに異方性が加わったとしよう。界面が対称性の良い方向を向いており z 軸方向と界面の方線方向のなす角 θ を用いて

$$\tilde{\gamma}(\theta) = \tilde{\gamma}_0 + \tilde{\gamma}_2 \theta^2 \quad (29)$$

と表わして異方性の効果を調べてみると、 μ_3, μ_5 の符号の変化から次のことがわかる。(1) $\tilde{\gamma}_2$ が負の場合は不安定化が助長される。(2) $\tilde{\gamma}_2$ が正でも $\tilde{\gamma}_2/\tilde{\gamma}_0 < 0.55$ では安定な振幅はない。(3) $\tilde{\gamma}_2/\tilde{\gamma}_0 > 0.55$ となると有限の安定な振幅の解が現れる。このとき、この波数 k_c で波立った状態が安定になると思われる。ここまでの不安定化はすべて1次転移的なもの(subcritical bifurcation)である。(4) $\tilde{\gamma}_2/\tilde{\gamma}_0 > 11$ では転移は2次転移的なもの(super-critical bifurcation)に変わる。実際の ^4He では、たとえば $\{11\bar{2}0\}$ 面では 0.4 K で $\tilde{\gamma}_2/\tilde{\gamma}_0 \approx 40$ と見積もられているので²⁶⁾、安定に波打ったパターンが起きうる。しかし現実問題としては臨界速度が大きく実験はなかなか困難である。

§5 まとめ

ここでは、気相成長時の孤立ステップの蛇行、過冷却融液中での平面界面の揺らぎ、および流れがあるときの ^4He の固液界面の運動について考えてきた。いずれの話も平ら(直線的)な界面の不安定化を扱った。細かい部分は違うが、不安定化の大筋はみな同じで拡散場が非対称性や環境相での流れが長波長の揺らぎに対する線形不安定性を生み出した。振幅の増大により現れる非線形効果が振幅の抑制をするが、位相の乱れまでは抑えることができない。この乱れは結晶の異方性によって除去されることがある。ただ、この異方性の効果はカイネティクスの効果が不安定化の臨界点近傍では重要な働きをするのに対して、スティフネスの異方性の効果は臨界点から離れるほど重要になる。異方性の由来や対称性により界面やステップの振舞いは変化した。このほかにも、ここでは取り上げなかったが一方向凝固でのセル状パターンへの異方性の効果なども実験^{27,28)}、理論^{29,30,31)}

の両方から調べられている。いずれにしても、異方性の効果は不安定化が起きた後のパターンの形成には重要な働きをしている。

この解説でまとめた研究の一部は、文部省科学研究費補助金および日本学術振興会未来開拓研究“原子スケール表面界面ダイナミクス”プロジェクトの援助のもとに行われたものであることを記し、謝意を表す。

〔参考文献〕

- 1) Y. Saito: *Statistical Physics of Crystal Growth* (World Scientific, Singapore, 1996).
- 2) 西永 頌 編: 結晶成長の基礎(培風館, 東京 1997).
- 3) G. P. Ivantsov: *Dokl. Acad. Nauk SSSR* **58** (1947) 567.
- 4) M. Sato and M. Uwaha: *J. Cryst. Growth* (to be published).
- 5) M. Uwaha: *J. Low Temp. Phys.* **111** (1998) 37.
- 6) R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey: *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 3682.
- 7) G. S. Bales and A. Zangwill: *Phys. Rev.* **B41** (1990) 5500.
- 8) G. Ehrlich and F. G. Hudda: *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 1039.
- 9) W. W. Mullins and R. F. Sekerka: *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 323.
- 10) M. Kardar, G. Parisi and Y. C. Zhang: *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 889.
- 11) 森 肇, 蔵本由紀: 散逸構造とカオス(岩波書店, 東京, 1994).
- 12) D. J. Benney: *J. Math. Phys.* **45** (1966) 150.
- 13) Y. Kuramoto and T. Tsuzuki: *Prog. Theor. Phys.* **55** (1976).
- 14) G. I. Sivashinsky: *Acta Astronautica* **4** (1977) 1177.
- 15) I. Bena, C. Misbah and A. Valance: *Phys. Rev. B* **47** (1993) 7408.
- 16) Y. Saito and M. Uwaha: *Phys. Rev.* **B49** (1994) 10677.
- 17) T. Kawahara: *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 381; T. Kawahara and M. Takaoka: *Physica D* **39** (1989) 43; 川原琢治: ソリトンからカオスへ(朝倉書店, 東京, 1993).
- 18) Y. Saito and M. Uwaha: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 3576.
- 19) 厳密に時間変化を考えると, 特別な場合を除いて1次元界面の定常成長解は存在できず, その速度は $t^{1/2}$ で減少する(たとえば, 文献1)参照).
- 20) E. A. Brener and D. E. Temkin: *Europhys. Lett.* **10** (1989) 171.
- 21) C. Misbah, H. Müller-Krumbhaar and D. E. Temkin: *J. Phys. I France* **1** (1991) 585.
- 22) M. Uwaha and P. Nozières: *J. Physique* **46** (1986) 263.
- 23) A. F. Andreev and A. Ya. Parshin: *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **75** (1978) 1511 [*Sov. Phys.-JETP* **48** (1978) 763].
- 24) K. O. Keshishev, A. Ya. Parshin and A. V. Babkin: *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **80** (1981) 716 [*Sov. Phys.-JETP* **53** (1981) 362].
- 25) D. J. Wollkind and L. A. Segel: *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **268** (1970) 351.
- 26) O. A. Andreeva, K. O. Keshishev and S. Yu. Osip'yan: *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **49** (1989) 661 [*JETP Lett.* **49** (1989) 759].
- 27) R. Trivedi, V. Seetharaman and M. A. Eshelman: *Met. Trans. A* **22** (1991) 585.
- 28) K. Nagashima, Y. Furukawa: *J. Cryst. Growth* **171** (1997) 577.
- 29) S. R. Coriell and R. F. Sekerka: *J. Cryst. Growth* **34** (1976) 157.
- 30) G. W. Young, S. H. Davis and K. Brattkus: *J. Cryst. Growth* **83** (1987) 560.
- 31) Y. Saito and T. Okada: *Phys. Rev. E* **54** (1996) 650.