

## 樹 枝 状 結 晶 成 長

本 庄 春 雄

九州大学教養部 〒810 福岡市中央区六本松 4-2-1

(1988年4月4日 受理)

### Crystal Growth of Dendrite

Haruo HONJO

College of General Education, Kyushu University  
4-2-1, Ropponmatsu, Chuo-ku, Fukuoka 810

(Received April 4, 1988)

Historical review of the experiments and theories of dendritic crystal growth and also the review of recent studies of pattern formations in diffusion field are presented.

In early experiments the relation between tip-velocity ( $v$ ) and supersaturation or supercooling ( $\Delta$ ) were concerned. The theoretical analysis on the above relationship was made for a needle crystal and by using the Gibbs-Thomson's boundary condition. The maximum velocity condition was assumed, but was found to be incorrect later. In Muller-Krumbhaar theory, dendritic growth are considered as non-linear and non-equilibrium phenomena. The theory could explain the results of 3-dimensional dendritic growth experiments. However, the marginal stability condition assumed in the theory has not been proved mathematically yet.

The next theoretical development was achieved by finding the importance of anisotropy and the solvability condition of the steady state. The origin of the side-branches was then discussed. The possibility of the noise-induced mechanism was reported theoretically and experimentally. The recent experimental understandings of pattern formations in diffusion field are also reviewed. The dendritic problem is not limited only to crystal growth.

Finally, various modes of dendritic growth are discussed and the necessity of measurement of diffusion field in dendritic crystal growth is emphasized.

### 1. はじめに

雪の結晶に代表される樹枝状結晶は形態に着目すると複雑ではあるが対称性に優れ魅惑的である。原子的尺度でみたミクロな対称性がマクロな形態の対称性を見事に規定している。西欧では Bentley と Humphrey が自然界の雪の写真を豊富に撮り、その美しい写真集は現在も出版され続けている<sup>1)</sup>。また、我が国では雪の研究は系統的な歴史があり、雪の成長形態の分類が中谷ダイアグラムや小林ダイアグラム<sup>2)</sup>として有名である。また雪の樹枝状形態まではまだいっていないが、六角板状結晶や六角柱結晶を説明する現象論としての黒田ら<sup>3)</sup>の研究がある。ところで樹枝状結晶が結晶成長の分野で議論されるのは当然のことではあるが、樹枝状結晶は濃度ある

いは温度の拡散場中で結晶界面が不安定化して造る側枝にその特徴があり、10年ぐらい前から非平衡状態における非線形現象としてこの形態が見直されてきた<sup>4)</sup>。さらに、樹枝状結晶は拡散場中の形態形成として捉えることができ、同様な現象は結晶成長という一分野に限らないのである<sup>5)</sup>。

この解説ではそのことを踏まえつつ、樹枝状結晶の研究の歴史と現状及び今後の課題を述べる。

### 2. 結 晶 成 長

樹枝状結晶に焦点を当てて話を進めていくが、まず最初に、結晶成長の全体的な枠組の中で樹枝状結晶の占める位置を確認しておこう<sup>6)</sup>。結晶の形態を議論する場合、結晶が周囲の環境相と熱力学的に平衡であるか非平衡か

Table 1 Crystal morphology for non-equilibrium parameter  $\Delta$ .

| Equilibrium form                                      | Growth form   |                |                   |
|-------------------------------------------------------|---------------|----------------|-------------------|
| Form is decided to minimize the total surface energy. | Bulky crystal | Hopper crystal | Dendritic crystal |
|                                                       | low           | $\Delta$       | high              |

で平衡形と成長形に大別されるが (Table 1), ここでは非平衡状態における成長形を扱う。結晶の成長形と成長機構は表裏一体を成すものであり, 成長形態を説明しようとするればその成長機構を知らねばならない。一般に, 結晶成長は結晶周囲の濃度や温度の拡散場と結晶界面でのカイネテックス (境界条件) によって規定される。結晶周囲の環境相の違いに着目すると気相成長, 溶液成長, 融液成長などに分類され非平衡度を表すパラメータ  $\Delta$  は過飽和度や過冷度で表現させられる。平衡形としての  $\Delta=0$  の結晶形態は結晶の全表面エネルギーを最小にするように決定される。 $\Delta$  が大きくなるに伴い結晶形態は大雑把に言えば bulky crystal, hopper crystal, dendritic crystal と形態変化する<sup>7)</sup>。bulky crystal は平坦な結晶界面だけで覆われた結晶で, 晶相変化や晶癖変化をする。結晶の成長源は面中央 (例えば, screw dislocation) にあり, そこから結晶の角に向かって沿面成長しミクロに観ると面中央が盛り上がっている。 $\Delta$  が大きくなると周囲の拡散場が結晶の角に集中する度合いが大きくなり, 成長源はこの部分に集中して (2 次元核形成) 角から面中央に向かってステップが走る hopper crystal となる。この結晶の角 (稜) はミクロに観ると突き出ている。さらに  $\Delta$  が大きくなると拡散場の角に集中する度合いは大きくなり, 結晶の角がマクロに観ても突出してくる。この突き出た主幹はさらに側枝を成長させ全体の形態はまさに樹木に似た樹枝状結晶 (dendritic crystal) となる (Fig. 1)。一方, 成長形の中で結晶界面のカイネテックスに着目すると, 沿面成長をする場合のファセット面がある場合と, いわゆるカイネテック・ラフニング<sup>8)</sup> が生じてファセット面がない場合に分類される。この解説では主にファセット面のない樹枝状結晶に

焦点を当てて議論することにする。結晶界面は原子的尺度で荒れてキンクだらけのため, 界面にきた原子は全て結晶に取り込まれる。ファセット面のある通常の雪の結晶はステップ成長などの界面でのダイナミックスを考えて側枝発生を説明しなくてはならず, 現状では解析的に困難である。ファセット面がない場合は界面状態を適当な境界条件で置き換えることが出来るので解析的に取り扱いやすい。

### 3. 樹枝状結晶研究の歴史的背景

樹枝状結晶の研究を現在まで歴史的に見ていくとき, 樹枝状結晶形態のどの部分が着目されていたかにより大きく 2 つに分けられ, さらに後半部分は理論的な発展を考慮して更に 2 つの部分に分けられる。初期の頃は樹枝状結晶の先端に焦点を当てその形態や拡散場を研究していた (古典期: Table 2 (a))。次の時期は樹枝状結晶を非線形現象として捉え, 結晶先端だけではなく後方界面が不安定化して造る側枝も議論し始めた時期である (創成期 I: Table 2 (b))。この時期の後半は理論解析において結晶の異方性が重要視された時期から側枝の発生機構解明を含む進行中の現在までとする (創成期 II: Table 2 (b))。これらは学問発展段階としては全て現象論的段階である。

#### 3.1 古典期

この時期の研究は基本的に結晶先端に焦点が注がれている。実験としては幾つかの興味ある成長様式が報告されているが, 測定結果としては成長速度  $v$  と  $\Delta$  の関係が主である。最初の研究として 1935 年の Papapetrou<sup>9)</sup> の観察がまずあげられる。彼は水溶液から成長した  $\text{NH}_4\text{Cl}$  樹枝状結晶の先端が放物界面であることを指摘している。その後, 1976 年に Chan ら<sup>10)</sup> が  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液で, Glicksman ら<sup>11)</sup> がスクシノニトリル ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ ) を用いた融液成長で, また 1977 年には Suzuki ら<sup>12)</sup> が Ag と Cu に対して  $v$  と  $\Delta$  の関係を測定している。上記の実験で Chan らは  $\Delta$  が大きくなると結晶の成長方向が  $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$  に変化し,  $\langle 100 \rangle$  から  $\langle 110 \rangle$  に変化するとき結晶先端が割れる tip-splitting があることを観察している。後の議論とも関連するが, 1967 年には Morris と Winegard<sup>13)</sup> がスクシノニトリルに樟脳を不純物として混入すると結晶は振動成長する

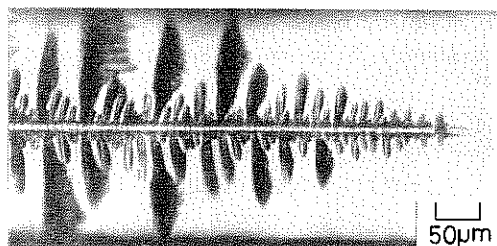


Fig. 1 Microscopic photograph of growing dendrite in a  $\text{NH}_4\text{Br}$  solution in the capillary with 0.5 mm diameter.

**Table 2(a)** Historical summary of experimental and theoretical studies of dendrite in classical times.

| Researcher·Year·Reference                              | Experiment or Theory | Character                                                                                                                           |
|--------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Papapetrou (1935) <sup>9)</sup>                        | Exp.                 | NH <sub>4</sub> Cl solution. Parabolic tip.                                                                                         |
| Berg (1938) <sup>14)</sup>                             | Exp.                 | NaClO <sub>3</sub> solution. Measurement of diffusion field. Berg phenomena.                                                        |
| Ivantsov (1947) <sup>16)</sup>                         | Theory               | Boundary condition as $T_1 = E_M$ .                                                                                                 |
| Temkin (1960) <sup>17)</sup>                           | Theory               | Boundary condition as Gibbs-Thomson                                                                                                 |
| Mullins and Sekerka (1963) <sup>19)</sup>              | Theory               | Linear theory of crystal interfacial instability. Sekerka instability.                                                              |
| Morris and Winegeard (1967) <sup>13)</sup>             | Exp.                 | NC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN melt growth. Camphor is mixed (1~15 wt%). Tip-oscillation.                                     |
| Trivedi (1970) <sup>18)</sup>                          | Theory               | Gibbs-Thomson. Maximum velocity condition is not proper.                                                                            |
| Glicksman and Vold (1972) <sup>15)</sup>               | Exp.                 | NC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN melt growth. Measurement of morphology by Holography.                                          |
| Chan, Reimer and Kahlweit (1976) <sup>10)</sup>        | Exp.                 | NH <sub>4</sub> Cl solution. $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$ . Tip-splitting. |
| Glicksman, Schafer and Ayers (1976) <sup>11)</sup>     | Exp.                 | NC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN melt growth. $v \propto (\Delta\theta)^{2.65}$ .                                               |
| Suzuki, Toyoda, Umeda and Kimura (1977) <sup>12)</sup> | Exp.                 | Ag, Cu, Ni, Co melt growth. $v = 0.95 \Delta T^{1.7}$ (Ag), $v = 0.35 \Delta T^{1.8}$ (Cu).                                         |

**Table 2(b)** Historical summary of experimental and theoretical studies of dendrite in establishing times.

| Researcher·Year·Reference                                       | Experiment or Theory | Character                                                                                        |
|-----------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Langer and Muller-Krumbhaar (1978) <sup>20)</sup>               | Theory               | Marginal stability hypothesis. $v\rho^2 = \text{const.}$ $d \propto \rho$ . LM-K theory.         |
| Huang and Glicksman (1982) <sup>21)</sup>                       | Exp.                 | NC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN melt growth. $2Dd_0/vR^2 = 0.0195$ .                        |
| Honjo and Sawada (1982) <sup>22)</sup>                          | Exp.                 | NH <sub>4</sub> Br solution. $v \propto \Delta^2$ . $v\rho^2 = \text{const.}$ $d \propto \rho$ . |
| Brower, Kessler, Koplik and Levine (1983) <sup>23)</sup>        | Theory               | Geometrical model. Many modes but not real. Anisotropy.                                          |
| Ben-Jacob, Goldenfeld, Langer and Schon (1983) <sup>24)</sup>   | Theory               | Boundary layer model. Realistic. Anisotropy.                                                     |
| Honjo, Ohta and Sawada (1985) <sup>42)</sup>                    | Exp.                 | NH <sub>4</sub> Cl solution. Stable parabolic tip. Tip-oscillation. Tip-splitting.               |
| Pieters and Langer (1986) <sup>29)</sup>                        | Theory               | Noise-induced side-branching in boundary layer model.                                            |
| Barbieri, Hong and Langer (1987) <sup>27)</sup>                 | Theory               | Fully non-local model. Anisotropy is introduced. Compare with LM-K theory.                       |
| Saito, Goldbeck-Wood and Muller-Krumbhaar (1987) <sup>28)</sup> | Theory               | Computer simulation of quasi-steady state. Stable parabolic tip and regular side-branching.      |
| Dougherty, Kaplan and Gollub (1987) <sup>30)</sup>              | Exp.                 | NH <sub>4</sub> Br solution. Noise-induced side-branching.                                       |

ことを報告している。一方、水溶液成長における濃度場測定も行なわれている<sup>14)</sup>。調べられた樹枝状結晶は髄晶状結晶から結晶の角がわずかに成長した結晶であり、ここで議論するような十分に発達した樹枝状結晶ではなかったが、結果は樹枝状結晶先端付近の濃度場は結晶を切らないということである。実はこれは後でみるようにバ

ラドックス的である。また、Glicksman と Vold<sup>15)</sup> も 1972 年にホログラフの技術で先端形態を測定しようとしているが、うまくいっていない。

さて、次に理論の状況を概観しよう。理論の焦点は針状結晶 (needle crystal) を使い拡散方程式を適当な境界条件下で解き、 $v$  と  $\Delta$  の関係を導くことに集中してい

る。境界条件の導入の仕方には2通りある。融液成長の場合を考えよう。最も簡単な方法は全ての界面温度を融点  $T_M$  とする方法である (Ivantsov<sup>16)</sup>)。次に現実的な条件は熱力学的な関係から、界面温度が界面曲率の分だけ  $T_M$  から下がっているという Gibbs-Thomson の境界条件を用いる方法である (Temkin<sup>17)</sup>, Trivedi ら<sup>18)</sup>)。しかし、これらの境界条件では拡散方程式の定常解を求めようとしても実は形態の任意性があるためうまくいかない。というのは、針状結晶形態として放物体を仮定しているが、このことは必然的に先端曲率半径  $\rho$  を導入することになり、結果として  $v$  と  $d$  の関係ではなくペキュレ数  $p (= \rho v / 2D)$  と  $d$  の関係しか求まらないからである。そこで仮定されたのが  $\rho$  は  $v$  を最大にするように決定されるという最大速度の条件 ( $\partial v / \partial \rho = 0$ ) であった。しかし、Trivedi<sup>18)</sup> が指摘するように、実験結果と合わせるためには表面張力  $\gamma$  の値を実際値より  $1/10$  ぐらいにしなければならぬという不合理さが生じてしまう。

### 3.2 創成期 I

次の発展段階は Mullins と Sekerka<sup>19)</sup> の結晶界面の不安定性を線形理論で議論していた方法 (Sekerka instability) を樹枝状結晶に適用した、Langer と Muller-Krumbhaar<sup>20)</sup> の仕事 (LM-K 論理, 1978 年) に始まる。この理論は線形理論の枠内での議論のため、不安定化するモードを選択するのに任意性がある。本来、不安定化現象における波数選択則は非線形性を十分考慮に入れて議論しなければならないが、一般則はまだ確立されていない。そこで彼らは不安定化するモードの成長速度の実数部分がゼロになるモードが選択されるという限界安定性仮説 (marginal stability hypothesis) を用いた。仮説の証明はないが、界面不安定を扱うため結晶先端だけでなく側枝の間隔  $d$  も議論されている。そこでこれらの測定をめざしたのが3次元系での Huang と Glicksman<sup>21)</sup> の融液成長実験であり Honjo と Sawada<sup>22)</sup> の水溶液からの実験であった。どちらも LM-K 理論で予測された  $v\rho^2 = \text{一定}$ ,  $d \propto \rho$  を確認しているが、理論の正しさを実験的に示すには一定値量や比例係数までも問題にしなければならず、実験下で存在する対流の影響などをどのように考慮するかで問題が残った。

### 3.3 創成期 II

樹枝状結晶の研究は LM-K 理論の登場により活発化されることになったが、限界安定性仮説を含めてこの理論の見直しも議論されることとなった。さらに、幾つかのモデルが提唱されより詳しい知見が得られることになる。この期間は理論研究が盛んになった時期である。1983 年 Brower ら<sup>23)</sup> はパターン形成における界面の運

動を単純化した幾何学的モデルを提唱した。このモデルは界面の成長速度がその局所的な曲率だけで決定されるというものである。このモデルは基本的には現実の樹枝状結晶とは対応できないが、パターンの異方性の強さが樹枝状パターンを形成するのに重要であることを計算機実験で明らかにした。このモデルに関する理論的な解析は Kessler ら<sup>24)</sup> が針状結晶形態で精力的に取り組んだ。それらの結果及びその後の研究<sup>25)</sup> によると、異方性の強さに関する微視的效果を無視する定常形態は無限に連続な族 (Ivantsov 解<sup>16)</sup>) となり一義的に決まらないが、微視的效果を入れると定常解は可解条件 (solvability condition) より離散的になり、その中で最大速度を与える解を選択することが示された。この間 LM-K 理論も見直され、異方性の強さが無視されていることや安定性の議論がなされていないことなどが指摘された。しかし、歴史的には LM-K 理論の果たした役割は重要であり、正しく評価されるべきである。幾何学的モデルは非現実的なモデルであったが、より現実的なモデルが 1983 年 Ben-Jacob ら<sup>26)</sup> により提唱された。融液成長において界面曲率半径よりも小さい境界層だけで熱拡散を考えるこのモデルは、正攻法で拡散方程式を解くよりも幾らか簡単である。このモデルに関しても幾何学的モデルと同様の結果が得られている。最近では、これらの結果を踏まえてモデルに依らない解析が、例えば Barbieri ら<sup>27)</sup> によってなされている。結果は LM-K 理論の結果を異方性の強さで修正したものになる。以上の研究は針状結晶形態を用いて LM-K 理論を発展させた解析と考えられるが、今後は線形、非線形を含めた安定性や側枝形成の議論がなされなければならない。Saito ら<sup>28)</sup> は Gibbs-Thomson の境界条件で準定常の拡散方程式を計算機シミュレーションし、先端が放物形態であることや規則的な側枝が形成されることを確認している。側枝形成に関しては、Pieters と Langer<sup>29)</sup> が Sekerka instability のように本質的に界面は不安定化するものであるという、いわゆる決定論的に側枝が形成するの、あるいは、先端付近のノイズが選択的に後方界面に伝搬して側枝を形成するの議論した。結論はノイズが側枝を誘起するとしており、Dougherty ら<sup>30)</sup> は実験で彼らの結論を支持している。

## 4. 樹枝状結晶成長理論の現状

歴史的な概観である程度、理論研究の現状も要約したが、ここではもう少し詳しく述べることにしよう。ただし、あまり数学的に深入りすることは避けて直感的な説明を述べることにする。さらに詳しい解説は文献 31) を参照されたい。樹枝状結晶で扱う方程式は拡散方程式

(1)であり、参考のために定常成長速度  $v$  の座標系に乗った拡散方程式を(1)'に記述しておく。ここでは融液成長を考えるため拡散場としては結晶化に伴う潜熱  $T$  の拡散を考えればよい。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \Delta^2 T \quad (1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \Delta^2 T + v \frac{\partial T}{\partial Z} \quad (1')$$

ここで  $D$  は拡散係数,  $v$  は成長速度,  $Z$  は成長の方向である (Fig. 2)。(1')からは定常状態を考えると拡散長  $l_d = 2D/v$  が定義される。(2)は潜熱の連続の式であり,  $T_i$  は界面温度,  $L$  は潜熱の大きさ,  $v_n$  は成長速度の垂直成分,  $k_s, k_l$  はそれぞれ固相, 液相の熱伝導率である。

$$L v_n = k_s \left( \frac{\partial T_i}{\partial n} \right) - k_l \left( \frac{\partial T_i}{\partial n} \right) \quad (2)$$

境界条件としては結晶界面から遠く離れた所の温度  $T_\infty$  と, 結晶界面の温度  $T_i$  として Gibbs-Thomson の境界条件(3)を考える。

$$T_i = T_M [1 - d_0(1 - \alpha \cos 4\theta)K] \quad (3)$$

ここで,  $T_M$  は融点温度,  $\alpha$  は4回対称性を導入したときの異方性の強さ,  $\theta$  は  $v_n$  となす角度,  $K$  は界面の曲率である。 $d_0$  は(4)で定義される毛管長である。

$$d_0 = \gamma T_M c_H / L^2 \quad (4)$$

ここで,  $\gamma$  は表面張力,  $c_H$  は比熱である。水溶液成長の場合もこの条件と同様に議論されるが, 対応する  $d_0$  の前の符号は正である。即ち, 界面濃度は飽和濃度よりも曲率の分だけ増えている。これらを準備して, (1)あるいは(1)'の定常解を求めることが最初の課題となる。さて, 樹枝状結晶の理論解析においては(1)', (3), (4)式からオーダーの異なる3種類の長さスケールが導入されているのが特徴である。 $d_0$  は結晶化する際の最小核の大きさを与える長さで  $10 \text{ \AA}$  のオーダーである。

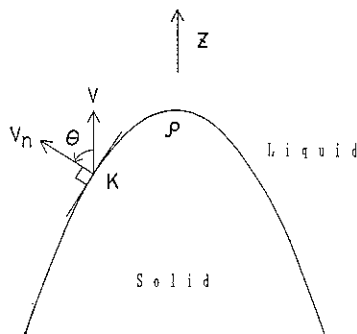


Fig. 2 Parabolic interface of a needle crystal.

$\rho = 1/K$  (2次元) は先端の曲率半径  $\mu\text{m}$  のオーダーである。 $l_d = 2D/v$  は成長系から見た拡散場の大きさで,  $\text{mm}$  のオーダーである。これらの大小関係は  $d_0 \ll \rho \ll l_d$  であり, 樹枝状結晶の解析においては  $\rho$  及び同じオーダーの側枝の間隔  $d$  をいかにして  $d_0$  と  $l_d$  から求めるかが問題となる。詳しい理論的取り扱い文献(27), (31)に譲るとして, 次元解析的にはこの系の特徴的な長さである  $\rho$  が次のように求まる。

$$\rho \approx 2\pi(d_0 l_d)^{1/2} \propto v^{-1/2} \quad (5)$$

異方性  $\alpha$  を無視した LM-K 理論の結果は  $v\rho^2 = 2d_0 D/\sigma$  であり, この  $\sigma$  が限界安定性仮説から求められる無次元量である。さらに厳密に異方性を導入し, 定常解が存在するための可解条件を用いて解析した結果は, ペキュレ数  $p$  が非常に小さいとき ( $p \ll 1$ ),  $\sigma \rightarrow \sigma \alpha^{7/4}$  と修正される。この可解条件は LM-K 理論後の樹枝状結晶理論において重要な発見であったので, 概略を幾何学的モデルに関して述べよう。このモデルは次のような形式に書ける。

$$v_n(K, d^2 K/d\theta^2) = v \cos \theta \quad (6)$$

普通は(6)式の左辺を具体的に書き下して界面の運動を解析するが, 見方を変えてこの定常解を  $\theta, K, dk/d\theta$  の3次元空間の力学系として捉え, その解の軌跡を考える (Fig. 3)。すると,  $\theta = \pm \pi/2$  は先端から遠く離れた平らな界面であるから固定点である (Fig. 2)。この運動は固定点  $-\pi/2$  から固定点  $\pi/2$  へ入る軌跡となり, 途中で  $\theta = 0$  の面を横切るがこのとき数学的には  $dK/d\theta = 0$  の  $K$  軸を横切る理由は何もない。しかし, 物理的には形態の対称性からの要請が満たされねばならない。これが直感的な可解条件の説明である。この条件はもともと樹枝状結晶の問題と同類のヴィスコス・フィンガーの解析<sup>32)</sup>から導入されたものであり, 重要な結果である。

理論解析としては以上が現状であるが, 今後はこのようにして決定された針状結晶の安定性や側枝が問題にされねばならない。

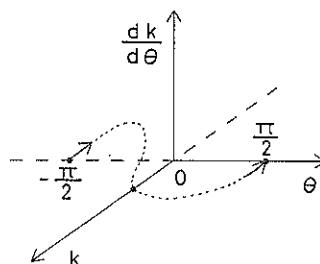


Fig. 3 Solvability condition considering a steady state as a dynamical system in  $\theta, k, dk/d\theta$  space.  $\pm \pi/2$  are fixed points.

## 5. 樹枝状結晶とその周辺

ここでは樹枝状結晶を拡散場が造る形態形成という広い視野から見た場合の現状の理解を実験的立場（実際の現象）から要約しよう<sup>31,33</sup>。樹枝状形態をみる視野が広がるはずである。それらの形態変化を特徴づける物理量は異方性の強さである。結晶成長に限っても非平衡度 $\Delta$ の他に成長方向の異方性の強さをパラメータにして形態変化を観ると、実は様々な形態変化が観察される<sup>34</sup>。ここでは今まで実際に観察されたり、あるいは計算機シミュレーションで得られた形態をみていこう。パラメータの変化としては $\Delta$ あるいは異方性の強さを大きくしていったときの形態変化と思えばよい。

### 5.1 拡散律速凝集

界面のダイナミックスが一切考慮されず、拡散だけによって成長が規定される形態を拡散律速凝集 (diffusion limited aggregation: DLA<sup>35</sup>) という。正確には拡散方程式の準定常近似としてのラプラス方程式が場を満たす。この形態を結晶の太さ以上の長さスケールで見ると、特徴的な長さが存在せずスケール則だけが意味を持ち、いわゆる自己相似性が成立してフラクタル構造となる。結晶先端は不安定で分岐を不規則に繰り返しながら成長する (Fig. 4)<sup>36</sup>。現象は拡散律速であるため結晶成長という濃度場や温度場だけに限らず、粘性率の極端に違う2次元非圧縮2流体界面が造る速度場ポテンシャルとしてのヴィスコス・フィンガー<sup>37</sup>や静電ポテンシャルとしての電界析出<sup>38</sup>でも観察されている。また2次元単分子膜<sup>39</sup>やスパッタリングされた薄膜<sup>40</sup>などでも観察され、機構はよくわからないが成長する場合はラプラス場

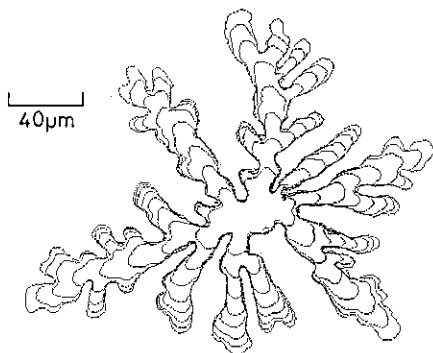


Fig. 4 Growing crystal patterns of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in an aqueous solution in a quasi-2-dimnsional cell whose bottom surface is roughened randomly: spacer $\approx 5\ \mu\text{m}$ , roughness $\approx 7.5\ \mu\text{m}$ . Image-analysed patterns are overlapped per 20 seconds. Its fractal dimension is  $1.671 \pm 0.002$  and this growing system is 2-dimensional.

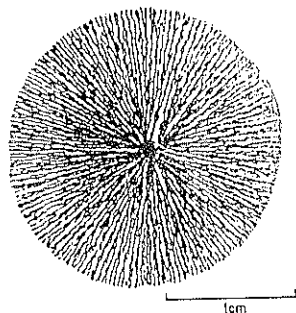


Fig. 5 Zinc dense radial electrodeposit taken from ref. 41).

になっていると思われる。

### 5.2 密集放射状形態

先端は依然として不安定で分岐を繰り返して成長するが、パターン内部が放射状に詰まり全体として安定な同心円状に成長する (密集放射状形態: dense radial morphology: Fig. 5<sup>41</sup>)。主に電界析出で観察されるが、結晶内部の拡散が重要だとする解析があり<sup>41</sup>、水溶液からの成長ではなく融液成長でしか観察されない可能性がある。

### 5.3 樹枝状結晶

次の成長領域は先端が安定な放物界面の樹枝状結晶であるが、既に現状は述べたので、ここでは $\Delta$ がさらに大きくなった場合の樹枝状結晶を議論しよう。4回対称性を有する例えば  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の水溶液成長の場合、 $\Delta$ を大きくしていくと $\langle 100 \rangle$ 方向から $\langle 110 \rangle$ 方向の成長 (側枝は $\langle 100 \rangle$ 方向) に遷移するが、このときこの2方向が混在する領域がある。現象としては $\langle 100 \rangle$ 方向の主幹先端近くの界面が不安定化して $\langle 110 \rangle$ 方向の側枝を成長させるが、主幹と側枝が拡散場を通して相互作用し主幹の速度は遅くなり側枝は成長を止める。この現象は Chan らが

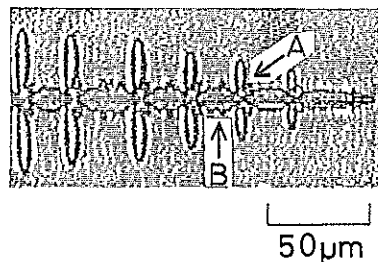


Fig. 6 Photograph of V. T. R. of regular mixed directional phenomenon of a  $\text{NH}_4\text{Cl}$  crystal in an aqueous solution. There is a  $\langle 110 \rangle$  directional side-branch at A, which stops growing because of concentrational interaction with stem. There are  $\langle 100 \rangle$  directional side-branches at B.

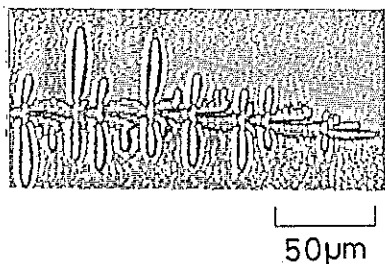


Fig. 7 Photograph of a V.T.R. of irregular mixed directional phenomenon of a  $\text{NH}_4\text{Cl}$  crystal in an aqueous solution.

tip-splitting と呼んだものであるが<sup>10)</sup>、主幹の先端が分岐する訳でないので適切な名称とは思えない。むしろ、方向混在現象 (mixed directional phenomenon: mdp) とでも呼ぶべきであろう。その後、従来の  $\langle 100 \rangle$  樹枝状結晶成長に戻るが、しばらくするとまた前記の現象を繰り返す (Fig. 6)。この周期は非常に規則的であり (規則的方向混在: regular mdp),  $\Delta$  の増大と共に短くなる。主幹の成長速度はこの周期で振動するが、平均成長速度は  $\Delta$  と無関係にほぼ一定である。さらに  $\Delta$  が大き

くなるとこの現象は不規則になるが (不規則的方向混在: irregular mdp: Fig. 7), カオス的な捉え方が可能かも知れない。

## 6. 振動成長

さて、次に振動成長について議論しよう。結晶成長においてこの現象は今まで2例報告されている<sup>13, 42)</sup>。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液からの成長形態の様子を (Fig. 8 (a)) に、先端曲率  $K$  の時間変化を (Fig. 8 (b)) にそれぞれ示す。比較的成長速度の遅い領域で観察されているが、もともと (1) 式～(3) 式において振動解の報告はない。振動成長では境界条件 (2) 以外の条件が必要と思われる。文献<sup>13)</sup>の不純物混入及び (Fig. 8 (a)) の先端界面の片側にファセット面が表れているように見えることから、不純物等が原因してカイネティック・ラフニングの生じる臨界  $\Delta$  を上げてステップ成長を起こさせるが、不純物の影響が解除された後でもとの樹枝状に戻ることを繰り返すのではないかと推測している。雪の結晶でも増加に連れてファセットなしの成長をするようになると  $\Delta$  の思われるが、最近、Gonda<sup>43)</sup> は雪の結晶でファセ

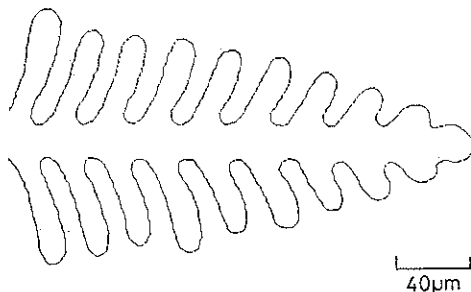


Fig. 8(a) Tip-oscillating morphology of a  $\text{NH}_4\text{Cl}$  crystal in an aqueous solution.

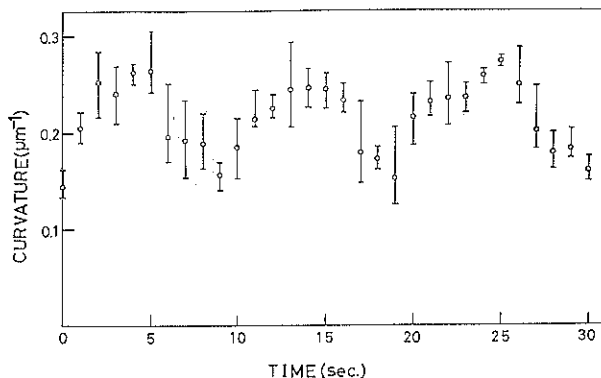


Fig. 8(b) Relation between tip-curvature and time. Side-branching is originated in tip-oscillation and the distance between side-branches is equal to the distance of period of tip-curvature. The errors come from the difficulty of measuring tip-curvature.

ット成長と非ファセット成長が交互に繰り返す振動成長を調べている。興味のある研究である。

## 7. 今後の方針

樹枝状結晶に焦点を当てて議論すると、結晶周囲の拡散場を測定するのは急務である。今までの実験は明らかに成長速度を含めた形態測定に限られている。将来的には界面近傍で何が起きているのか微視的につきとめなければならないが、移行過程としてまず拡散場を、それも界面近傍の拡散場を重点的に測定すべきである。確かに理論解析やシミュレーションの結果をみると境界条件として Gibbs-Thomson の境界条件が成立していそうだと思うが、実験で確認されたことはまだない。もともとこの境界条件は平衡系の熱力学から要請されたものであり、非平衡状態の樹枝状結晶成長で局所平衡が成り立つのかも気になる。さらに、3.1 節でも述べた様に今までの濃度場測定の結果は結晶周囲の拡散場が樹枝状結晶を切らないという結果である。一方、Gibbs-Thomson の境界条件は界面濃度は曲率の分だけ飽和濃度から増加しているということであり、このことは拡散場が樹枝状結晶を切るということである。両者の関係は実験として決着をつけるべき問題である。ただし、これらの実験は慎重に行われなければならない。というのは実験としては擬 2 次元的な結晶で拡散場を測定することになると思われるが(対流の効果も無視できる)、結晶界面の曲率という場合、結晶が完全 2 次元系でない限り必ず厚みを持ちそれは 3 次元形態である。3 次元界面の曲率  $K$  は放物界面を表す  $K_1$  とそれに直交する  $K_2$  の和で表されるが、擬 2 次元的結晶の場合、 $K_1$  よりも  $K_2$  の方が大きい可能性がある ( $K = K_1 + K_2 \approx K_2$ ;  $K_1 \ll K_2$ )。すると、界面の状態がその曲率で決定されるという Gibbs-Thomson の境界条件を信用する限りにおいては、2 次元の樹枝状結晶でよく議論されるような放物界面は問題ではなく、 $K_2$  に着目しなければならないということになる。結局、3 次元的な拡散場と同時に擬 2 次元的な形態も測定し、総合的な判断が必要になると思われる。

## 8. ま と め

以上、樹枝状結晶に焦点をあててその歴史、現状、問題点、今後の方針等を略述してきた。本来、樹枝状結晶の問題は結晶成長だけに限らず非平衡統計力学の重要な問題である。この 10 年間に於いて理論的ないくつかの発展があったが、大部分は今後の研究に委ねることになる。多くの研究者が少しでも興味を持ち、自分の研究テーマとして頑張ってくれる人が一人でも現れれば筆者の喜びである。

最後に、常日頃、助言や議論でお世話になっている太田正之輔、松下 貢、本田勝也の諸氏に感謝します。またこの解説の執筆を薦めて下さった越田信義氏に感謝します。

## 文 献

- 1) W. A. Bentley and W. J. Humphrey: "SNOW CRYSTAL" (McGraw-Hill, 1931); (DOVER, New York, 1962).
- 2) T. Kobayashi: Phil. Mag. **6**, 1363 (1961).
- 3) T. Kuroda and R. Lacmann: J. Crystal Growth **56**, 189 (1982); Y. Furukawa, M. Yamamoto and T. Kuroda: J. Crystal Growth **82** 665 (1987).
- 4) J. S. Langer: Rev. Mod. Phys. **52**, 1 (1980).
- 5) 例えば H. E. Stanley and N. Ostrowsky: "On Growth and Form" (Martinus Nijhoff, the Hague, 1985).
- 6) 大川章哉: "結晶成長" (裳華房, 1977); 黒田登志雄: 固体物理の誌上セミナー **18**, 747 (1983)~**20**, 710 (1985).
- 7) 砂川一郎: 固体物理 **11**, 673 (1976).
- 8) 大鉢 忠: フィジックス **8**, 338 (1987); 太田隆夫: 界面の不安定性とパターン形成, "物理学最前線 **10**" (共立出版, 1985).
- 9) A. Papapetrou: Z. Kristallographie **A 92**, 89 (1935).
- 10) S. K. Chan, H. H. Reimer and M. Kanhlweit: J. Crystal Growth **32**, 303 (1976).
- 11) M. E. Glicksman, R. J. Schafer and J. D. Ayers: Met. Trans. (A) **7 A**, 1747 (1976).
- 12) T. Suzuki, S. Toyoda, T. Umeda and Y. Kimura: J. Crystal Growth **38**, 123 (1977).
- 13) L. R. Morris and W. C. Winegard: J. Crystal Growth **1**, 245 (1967).
- 14) 北村雅夫, 細谷正一: 日本結晶成長学会誌 **2**, 48 (1975) に詳しい.
- 15) M. E. Glicksman and C. L. Vold: J. Crystal Growth **13/14**, 73 (1972).
- 16) G. P. Ivantsov: Dokl. Akad. Nauk. SSSR **58**, 567 (1947).
- 17) D. E. Temkin: Dokl. Akad. Nauk. SSSR **132**, 1307 (1960).
- 18) R. Trivedi: Acta Met. **18**, 287 (1970).
- 19) W. W. Mullins and R. F. Sekerka: J. Appl. Phys. **34**, 323 (1963).
- 20) J. S. Langer and H. Muller-Krumbhaar: Acta Metall. **26**, 1681, 1689, 1697 (1978).
- 21) S. C. Huang and M. E. Glicksman: Acta Metall. **29**, 701, 717 (1982).
- 22) H. Honjo and Y. Sawada: J. Crystal Growth **58**, 297 (1982).
- 23) R. C. Brower, D. A. Kessler, J. Koplik and H. Levine: Phys. Rev. Lett. **26**, 1111 (1983).
- 24) R. C. Brower, D. A. Kessler, J. Koplik and H. Levine: Phys. Rev. **A 29**, 1335 (1984); D. A.

- Kessler, J. Koplik and H. Levine: Phys. Rev. **A 30**, 3161 (1984); Phys. Rev. **A 31**, 1712 (1985).
- 25) D.A. Kessler, J. Koplik and H. Levine: Phys. Rev. **A 33**, 3352 (1986).
- 26) E. Ben-Jacob, N. Goldenfeld, J. S. Langer and G. Schon: Phys. Rev. Lett. **51**, 1930 (1983); Phys. Rev. **A 29**, 330 (1984).
- 27) A. Barbieri, D. C. Hong and J. S. Langer: Phys. Rev. **A 35**, 1802 (1987).
- 28) Y. Saito, G. Goldbeck-Wood and H. Muller-Krumbhaar: Phys. Rev. Lett. **58**, 1541 (1987).
- 29) R. Pieters and J. S. Langer: Phys. Rev. Lett. **56**, 1948 (1986).
- 30) A. Dougherty, P. D. Kaplan and J. P. Gollub: Phys. Rev. Lett. **58**, 1652 (1987).
- 31) 本庄春雄, 太田正之輔, 松下 貢: 固体物理 **22**, 958 (1987).
- 32) B. I. Shraiman: Phys. Rev. Lett. **56**, 2028 (1986).
- 33) 本田勝也: 結晶成長とフラクタル, “フラクタル科学” (高安英樹編, 朝倉書店, 1987).
- 34) H. Honjo, S. Ohta and M. Matsushita: Phys. Rev. **A 36**, 4555 (1987).
- 35) T. A. Witten and L. S. Sander: Phys. Rev. Lett. **47**, 1400 (1981); Phys. Rev. **B 27**, 5686 (1983).
- 36) H. Honjo, S. Ohta and M. Matsushita: J. Phys. Soc. Jpn **55**, 2487 (1986).
- 37) 例えば E. Ben-Jacob, R. Godbey, N. D. Goldenfeld, J. Koplik, H. Levine, T. Muller and L. M. Sander: Phys. Rev. Lett. **55**, 1315 (1985).
- 38) M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo and Y. Sawada: Phys. Rev. Lett. **55**, 286 (1984).
- 39) A. Miller, W. Knoll and H. Mohwald: Phys. Rev. Lett. **56**, 2633 (1986); A. Miller and H. Mohwald: J. Chem. Phys. **86**, 4258 (1987).
- 40) W. T. Elan, S. A. Wolf, J. Sprague, D. U. Gubser, D. Van Vechten, G. L. Barz, Jr. and P. Meakin: Phys. Rev. Lett. **54**, 701 (1985).
- 41) D. G. Grier, D. A. Kessler and L. M. Sander: Phys. Rev. Lett. **59**, 2315 (1987).
- 42) H. Honjo, S. Ohta and Y. Sawada: Phys. Rev. Lett. **55**, 841 (1985).
- 43) 檀田武彦: 科研費 “形態形成の科学的研究” の研究集会 “界面の運動と相似性” (1988, 2/21) での発表.