

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24540318

研究課題名(和文) 結晶成長における非線形性とゆらぎ

研究課題名(英文) Non-linearity and fluctuations in crystal growth

研究代表者

上羽 牧夫 (Uwaha, Makio)

名古屋大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30183213

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：結晶成長におけるパターン形成や対称性破れの現象において、非線形性とゆらぎの競合が果たす役割を解明することを目的とし、A)結晶表面の櫛状ステップパターン形成、B)粉砕攪拌による結晶カイラリティ転換、の解明に取り組んだ。

主な成果は、A)ゆらぎと異方性の競合関係を、離散格子モデルと連続体モデルの双方によって示し、更にパターン粗大化によって周期が決定される新機構を見出した。B)ゆらぎが引き金となり、カイラルクラスターの結晶化による非線形効果によって転換が起きることが分かった。また温度の周期的変動のみでも転換が起こるといった発見があったが、クラスター結晶化機構に基づくモデルでこの異常現象が説明できた。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the roles of non-linearity and fluctuations, mechanisms of the two phenomena have been studied: A) formation of a comb-like pattern of steps on a crystal surface and B) conversion of the crystal chirality by grinding crystals in a solution.

In A), competition between fluctuations and crystal anisotropy has been demonstrated quantitatively both in a discrete lattice model and in a continuum model. A new mechanism for determination of the period of patterns by coarsening was also found.

In B), it was confirmed that the fluctuations trigger the symmetry breaking and the non-linearity by the growth of chiral clusters amplifies the asymmetry. In addition, the newly discovered chirality conversion with periodic change of temperature without grinding has been also explained by the same model with growth of chiral clusters.

研究分野：結晶成長理論

キーワード：ステップの蛇行 パターン形成 カイラル結晶化 カイラリティ転換 シリコン 塩素酸ナトリウム

1. 研究開始当初の背景

(1) Si(111)面でGa蒸着中にステップが蛇行不安定化を起し、櫛の歯状の奇妙なパターンが出現する現象に触発され、一定速度で前進する直線状粒子源(Ga/Si系では2種の表面構造の境界に相当)からの原子供給によって成長するステップのモデルを構築し、一般的な条件下でのパターン形成の研究を始めた。このモデルはSiC表面でのグラフェン単原子膜のモデルにもなっている。この系は線形不安定化ののち、非線形効果によって櫛状のパターンを生成する。ここに熱的あるいは非熱的ゆらぎが加わると、周期構造が壊れて、高速成長条件ではランダムフラクタル的なパターンに変わる。制御された条件下での、非線形性あるいは異方性とランダムノイズとの競合によるパターンの転換は成長制御において重要な課題でありながら、定量的な研究に乏しい。

(2) これとは違った分野でも非線形性とゆらぎの競合の問題を解決することが焦眉の課題となっていた。2005年に発見された溶液中での粉砕攪拌による結晶カイラリティの転換は、2008年にこの現象を利用して分子カイラリティの転換が実現されたことによって有機化学研究者にも衝撃を与えた。研究代表者はクラスター結晶化による非線形増幅を提唱し、これを支持する実験も報告された。最初に提案した決定論的なモデルでは非線形増幅効果が指数関数的な鏡像体過剰率の増加を導く。しかし、ゆらぎが単に対称性破れの種を作り出すという以上に積極的な役割を果たしている可能性があり、非線形増幅効果との競合、協力の関係を解き明かすことがこの現象の理解と応用に不可欠であると考えられた。

2. 研究の目的

以上の背景のもとで、本研究の目的は、結晶成長におけるパターン形成や対称性の破れの現象において、非線形性とゆらぎの競合が果たす役割を具体的に解明することであった。上記の二つの重要なモデル系では、非線形増幅作用が、実験的に見出された櫛状ステップパターンや結晶粉砕攪拌によるカイラリティの転換などの特異な現象を実現する。その際、ゆらぎがこれらの現象を誘導したり、逆に阻害因子となったりして重要な役割を果たすと見られるので、この非線形性とゆらぎの関係の解明と新現象の予測を目指した。

3. 研究の方法

この研究課題にはいくつかの異なる問題があったが、それらの解決のための一般的筋道としては

1. 現実の系に対応した、理論的解析が可能なモデルを立てること、
2. モデルの数学的解析や数値計算などによって、現実系の基本的な様相が現れるかを確

認すること、

3. 結果の解析から一般的な法則を抽出し、未知の現象を予測すること、である。

モデルの構築が全体の鍵となるが、非線形性とゆらぎの特徴を抽出するためには、そのための特殊化したモデルの構築や解析方法の確立が必要になる。また広く結晶成長関連の現象の中から、非線形性とゆらぎの競合、協同が重要と思われる現象を見出し、モデル化することが重要になる。

ステップパターンの問題では、それ以前に用いていた格子モデルに代わって、結晶の異方性とノイズ(揺らぎ)の大きさを自由に制御することのできる、この系に対応したフェイズフィールドモデルを開発した。また、結晶カイラリティ転換の問題では揺らぎの効果を評価するために、平均場的な方程式を越えた確率過程的なモデルを扱うことになった。

4. 研究成果

(1) 第一の成果は、粒子源の運動によって櫛状パターンが出現するための揺らぎと異方性の関係を離散格子モデルと連続体モデルの双方によって示し、さらにパターンの粗大化によって周期が決定される機構を解明したことである。以前、一方向凝固の問題で主張されていたゆらぎの指数関数的増幅による周期決定という予想を初めて検証した。さらに一方向凝固では実現しえない解が粒子源の存在によって安定化されることを見出した。このことはパターン形成の理解にとって重要な知見となる。

図1にノイズ強度を固定した時の、結晶異方性の強さ(横軸)と粒子源速度(縦軸)についてのステップパターンの相図を示す。

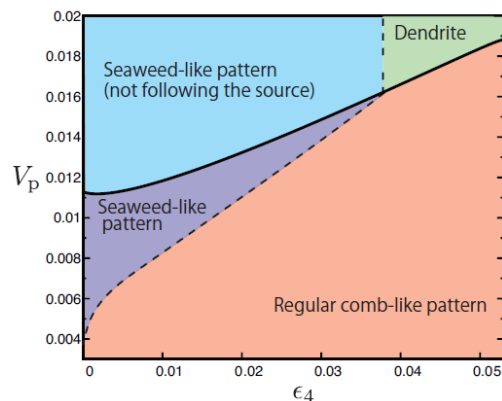


図1: ステップパターンの相図

ノイズの強度によって相境界は動くが、特に興味深いのは右下に現れる櫛状パターンの周期がノイズの強度に対して対数依存性を持つことである(図2)。この事実が櫛状パターンの粗大化と周期決定の機構を決める重要な手がかりとなった。すなわちノイズによって作られた初期ゆらぎの指数関数的増幅によって周期が決まるという、古くから提唱

されながら検証されていなかった仕組みがここで実現しているのである。

また同一条件下で、図2の様な低速の粒子源速度の場合と同一の周期を持ったパターンが高速粒子源速度でも実現することを見出した。詳細な研究から両者のパターン粗大化の機構が全く異なること、低速パターンは本来不安定なモードが粒子源の存在によって安定化されて現れるものであることを説明した。

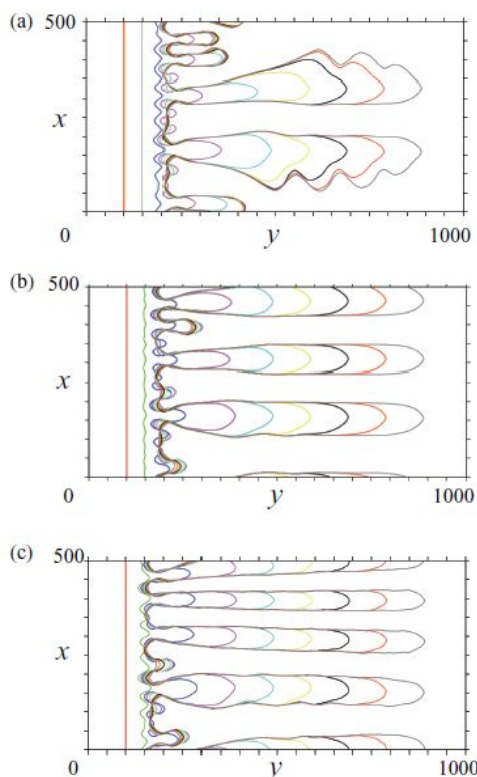


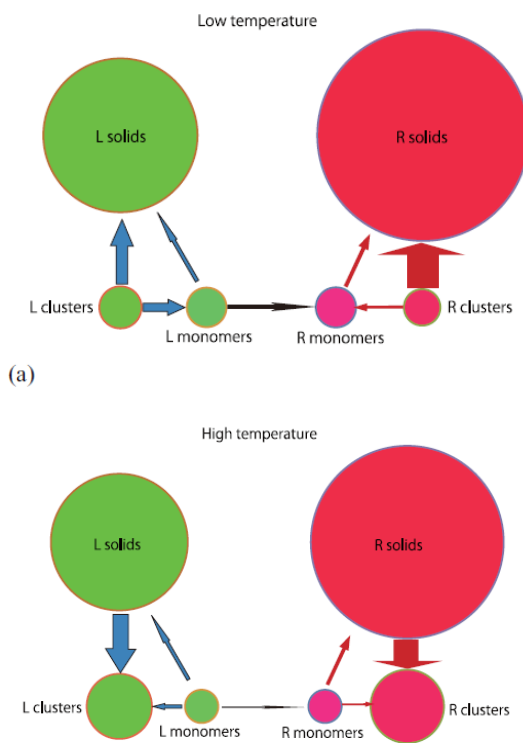
図 2：粒子源速度，異方性が同一でもノイズが弱いほど周期が大きい。ノイズ強度(a) $F_r=10^{-7}$, (b) $F_r=10^{-5}$, (c) $F_r=10^{-3}$ 。

(2) 第二の成果は、結晶カイラリティの転換における揺らぎと非線形性効果の役割の違いを明らかにしたことである。以前行ったモンテカルロシミュレーションは、揺らぎによるカイラリティ転換と、カイラルクラスタの結晶化過程を含む非線形効果による時間発展の様子が明確に区別できることを示唆していた。このことを、確率過程を取り入れたモデルを解析することによって定量的に示した。結果的には、通常の揺らぎの効果は小さな系でのみ有効で、揺らぎは引き金とはなるが、カイラリティ転換には非線形性が不可欠という常識的な結論ではあった。

しかし、この間に、温度の大幅な変動があれば結晶の粉碎という操作を行わなくてもカイラリティの転換が起こるという発見があり、カイラルクラスタの結晶化という我々の提案したモデルでこの異常な現象を説明しうることが分かった(図 3)。この問題

は今後様々な発展が予想され、新たな科研費の研究課題「結晶カイラリティ転換のダイナミクス」引き継がれる。

図 2：温度循環によるカイラリティ転換での



(b) 左型右型の結晶，クラスター，単分子間の質量の流れ。高温(b)で作られた右型クラスターが低温(a)で急速に結晶化するため、左型の単分子が右型の単分子に転換する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計9件)

H. Katsuno and M. Uwaha,

Mechanism of Chirality Conversion by Periodic Change of Temperature: Role of Chiral Clusters, Phys. Rev. E, refereed, **93**, 013002 (10pages) (2016).

DOI: 10.1103/PhysRevE.93.013002

K. Kishi, M. Kawaguchi, H. Miura, M. Sato, M. Uwaha, Relation between the Step Pattern and the Velocity of the Moving Linear Adatom Source, e-J. Surf. Sci. Nanotech., refereed, **13**

(2015) 269-274.

DOI: 10.1380/ejssnt.2015.269

M. Kawaguchi, H. Miura, K. Kishi, M. Sato and M. Uwaha, Pattern formation of a step induced by a moving linear source, Phys. Rev. E, refereed, **91**, 012409 (9pages) (2015)
DOI: 10.1103/PhysRevE.91.012409
H. Niinomi, H. Miura, Y. Kimura, M. Uwaha, H. Katsuno, S. Harada, T. Ujihara, and K. Tsukamoto, Emergence and Amplification of Chirality via Achiral Chiral Polymorphic Transformation in Sodium Chlorate Solution Growth, Cryst. Growth Des., refereed, **14** no.12, (2014) pp.3596-3602
DOI: 10.1021/cg500527t
H. Katsuno and M. Uwaha, Effect of nucleation on chirality conversion induced by random fluctuation, J. Cryst. Growth, refereed, **401** (2014) pp.59-62.
DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2013.10.063
H. Niinomi, T. Yamazaki, S. Harada, T. Ujihara, H. Miura, Y. Kimura, T. Kuribayashi, M. Uwaha, and K. Tsukamoto, Achiral Metastable Crystals of Sodium Chlorate Forming Prior to Chiral Crystals in Solution Growth, Cryst. Growth Des., refereed, **13** no.12, (2013) pp.5188-5192
DOI: 10.1021/cg401324f
K. Sudoh, M. Okano, T. Irisawa, K. Katsuno (Matsumoto), and M. Uwaha, Relaxation dynamics of labyrinthine submonolayer films, Surf. Sci., refereed, **609**, (2013) L1-L4.
DOI: 10.1016/j.susc.2012.10.023
S. Kondo, M. Kawaguchi, M. Sato, M. Uwaha, Change in the Branch Period of the Step Pattern Formed by a

Moving Linear Source--Initial Coarsening and Effect of an Abrupt Change in the Velocity--, J. Cryst. Growth, refereed, **362**, Issue 1, (2013) 6-12.
DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2012.01.058
H. Katsuno and M. Uwaha, Appearance of a homochiral state of crystals induced by random fluctuation in grinding, Phys. Rev. E, refereed, **86**, 05160 (6pages) (2012).
DOI: 10.1103/PhysRevE.86.051608

[学会発表](計 23 件)

勝野弘康, 上羽牧夫: 粉碎による結晶カイラリティ転換における不純物効果, 日本物理学会第 71 回年次大会, 2016 年 3 月 21 日, 仙台.

佐藤正英, 上羽牧夫, 三浦均: 移動速度の異なる粒子供給源での 2 つの同一周期櫛状パターンの形成機構, 日本物理学会第 71 回年次大会, 2016 年 3 月 21 日, 仙台.

勝野弘康, 上羽牧夫: 温度循環による結晶カイラリティ転換機構, 第 45 回結晶成長国内会議(日本結晶成長学会), 2015 年 10 月 19 日, 札幌.

H. Katsuno, M. Uwaha and Y. Saito (talk given by HK), Study of Growth Modes with Dislocations in Heteroepitaxy by an Elastic Lattice Model (invited), 5th International Workshop on Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures, 2015.09.10, Hsinchu(Taiwan)

H. Katsuno and M. Uwaha (talk given by MU), An Elastic Effect in Crystal Growth: Change of Growth Modes with Dislocations in Heteroepitaxy (invited), The 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Application for Nitrides and Nanomaterials, 2015.03.30, Nagoya.

勝野弘康, 上羽牧夫: 温度サイクルによるカイラル結晶のカイラリティ転換機構, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 22 日, 東京.

岸和宏, 川口将司, 三浦均, 佐藤正英, 上羽牧夫: 移動する粒子源によるステップのパターン形成--フェーズフィールドシミュレーション(6)--, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 22

日, 東京 .
 岸和宏, 川口将司, 三浦均, 佐藤正英,
上羽牧夫: 移動する粒子源によるステ
 ップのパターン形成--パターンの安定
 性-- , 第 44 回結晶成長国内会議(日本結
 晶成長学会) 2014 年 11 月 6 日, 東京 .
 K. Kishi, M. Kawaguchi, H. Miura, M.
Sato and M. Uwaha: Formation of a
 Comb-Like Pattern on a Ga
 Deposited Si(111) Vicinal Face, The
 7th International Symposium on
 Surface Science, 2014.11.3, Matsue.
 岸和宏, 川口将司, 三浦均, 佐藤正英,
上羽牧夫: 移動する粒子源によるステ
 ップのパターン形成--フェーズフィー
 ルドシミュレーション(5)-- , 日本物理
 学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 7
 日, 春日井 .
 岸和宏, 三浦均, 佐藤正英, 上羽牧夫 :
 移動する粒子源によるステップのパタ
 ーン形成--フェーズフィールドシミュ
 レーション(4)-- , 日本物理学会第 69 回
 年次大会, 2014 年 3 月 29 日, 平塚 .
 新家寛正, 原田俊太, 宇治原徹, 三浦
 均, 木村勇氣, 栗林貴弘, 上羽牧夫,
 塚本勝男, 第 43 回結晶成長国内会議(日
 本結晶成長学会), 2013 年 11 月 8 日,
 長野 .
 川口将司, 三浦均, 岸和宏, 佐藤正英,
上羽牧夫: 移動する粒子源によるステ
 ップのパターン形成 櫛歯状パターン
 の周期 第 43 回結晶成長国内会議(日
 本結晶成長学会), 2013 年 11 月 8 日,
 長野 .
 新家寛正, 原田俊太, 宇治原徹, 三浦
 均, 木村勇氣, 上羽牧夫, 塚本勝男:
 NaClO₃ 溶液成長におけるアキラ
 ルな準安定相の溶解度測定 (ポスタ
 ー), 第 43 回結晶成長国内会議(日本結
 晶成長学会) 2013 年 11 月 7 日, 長野 .
 岸和宏, 川口将司, 三浦均, 佐藤正英,
上羽牧夫: 移動する粒子源によるステ
 ップのパターン形成 原子供給量と異
 方性の効果 (ポスター), 第 43 回結
 晶成長国内会議(日本結晶成長学会),
 2013 年 11 月 7 日, 長野 .
 勝野弘康, 上羽牧夫: 揺らぎによつて
 誘起される結晶カイラリティの破れ
 II, 日本物理学会 2013 年秋季大会,
 2013 年 9 月 25 日, 徳島 .
 岸和宏, 三浦均, 佐藤正英, 上羽牧夫 :
 移動する粒子源によるステップのパタ
 ーン形成 フェーズフィールドシミュ
 レーション(3) , 日本物理学会 2013
 年秋季大会, 2013 年 9 月 25 日, 徳島 .
 H. Katsuno, M. Uwaha: Appearance
 of a homochiral state in
 crystallization by random fluctuation
 (oral presentation by HK), The 17th
 International Conference on Crystal

Growth and Epitaxy, 2013.8.14 ,
 Warsaw (Poland).

H. Niinomi, H. Miura, Y. Kimura, T.
 Kuribayashi, M. Uwaha, S. Harada,
 T. Ujihara, K. Tsukamoto: Two
 Pathways Determining Chirality in
 NaClO₃ Crystals Grown from
 Solution via Achiral Precursors, The
 17th International Conference on
 Crystal Growth and Epitaxy, The
 17th International Conference on
 Crystal Growth and Epitaxy,
 2013.8.14 , Warsaw (Poland).

M. Uwaha, M. Kawaguchi, S. Kondo,
 H. Miura, M. Sato: Step patterns
 induced by a line source of adatoms
 (invited), The 17th International
 Conference on Crystal Growth and
 Epitaxy, 2013.8.12 ,Warsaw (Poland).

21. 川口将司, 三浦均, 佐藤正英, 上羽牧夫 :
 移動する粒子源によるステップのパタ
 ーン形成- フェーズフィールドシミュレ
 ーション- , 日本物理学会第 68 回年次大
 会, 2013 年 3 月 27 日, 東広島.
22. 川口将司, 三浦均, 佐藤正英, 上羽牧夫 :
 移動する粒子源による ステップのパタ
 ーン形成- フェーズフィールドシミュレ
 ーション- , 第 42 回結晶成長国内会議
 (日本結晶成長学会) 2012 年 11 月 10 日,
 春日
23. 川口将司, 三浦均, 佐藤正英, 上羽牧夫 :
 移動する粒子源によるステップのパタ
 ーン形成- フェーズフィールドシミュレ
 ーション(1)- , 日本物理学会 2012 年秋
 季大会, 2012 年 9 月 19 日, 横浜.

[図書] (計 1 件)

M. Uwaha, Growth Kinetics: Basics
 of Crystal Growth Mechanisms in
Handbook of Crystal Growth, vol.1A,
 2nd edition, ed. T. Nishinaga
 (Elsevier, 2014), pp.359-399.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

上羽 牧夫 (UWAHA, Makio)
 名古屋大学・大学院理学研究科・教授
 研究者番号 : 30183213

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

佐藤 正英 (SATO, Masahide)
 金沢大学・情報メディア基盤センター・
 教授
 研究者番号 : 20306533

勝野 弘康 (KATSUNO, Hiroyasu)
立命館大学・理工学部・助教
研究者番号：70377927