数理解析研究所講究録
第 476 巻 1983 年 231-247

結晶成長のステファン問題の級数解

宇都宮大・教養　徳田 尚之

§1. はじめに

集積回路に欠かすことの出来ないシリコン結晶[1)]，LPE法によるガーネット磁気バブル薄膜[2)]，GaAs太陽電池，III－IV化合物レーザ結晶[3)]等実用上重要な半導体の製造工程は，液相から固相が析出し，その結晶成長中界面は動く自由境界面となるいわゆる"ステファン問題"となる。ステファン問題は元来氷結，アブレーション，鋳造冷却等熱拡散を対象とした問題が数多く研究されて来たが，結晶成長に伴うステファン問題では，不純物を含んだり（シリコン結晶），多元系（ガーネットバブル，GaAs等）である場合が多くその様な場合には物質拡散を伴う。この結晶成長問題で殊に重要なのは境界条件であり，特に界面条件の取扱いについては結晶成長の律速過程と複雑に関係してくるので細心の注意が必要である。

本論文では等温状態におかれた二元系の結晶成長ステファン問題を取扱う。2元系結晶成長の界面条件を§2でまず議論する。§3では，本研究の骨格となるLagrange－Bürmann展

開（今後 L－B展開等と略す）の概要を述べる。§4で問題を定式化する。§5では，変数変換を導入することによりいかに§3で紹介するL－B展開法がこの非線形境界値問題の解法に導入されるかを示す。§6ではまず濃度場の解を求める。§7では，複雑な界面条件が帰着するL－B展開を決定する。§8では，その逆変換をすることにより この問題で最も重要な関数（目的関数とよぶ）界面位置 $\lambda(t)$，界面濃度 $u_w(t)$ を求める。

§2．二元系の律速過程と界面条件

二元系結晶成長の律速過程は大変複雑である。ことに界面律速である場合には，実験を説明しうる理論は一元系の場合に限られているといってよいだろう。この理論は二次元核の形成を基礎とした分子論的KOSSELモデルを土台にし，準完全結晶のらせん転位を取り込んだBCF理論[4]で完成されたといってよいだろう。二元系結晶への拡張には，異種分子間の電荷の影響となる界面の区分等新らたな要素が加わる。一般的には，適当な仮想的結晶成長単位を想定して一元系結晶でのBCF理論を流用する場合が多い。

一方，成長速度が充分遅い場合，律速過程は界面律速でなく環境相の拡散律速である場合が多い。この様な二元系結晶

融液システムでは，環境相と結晶相とが熱力学的平衡状態にあり，いわゆる相平衡図を満足している。図1に2元A，Bからなる典型的な相平衡図を示す。濃度u_∞^*の融液を温度T_e^*に保つと，固体側の界面濃度はu_s^*，液体側はu_e^*となる。界面律速と拡散律速の両方を組み入れた連続体枠内での界面条件が最近Ghez[5),6)]により提唱されている。

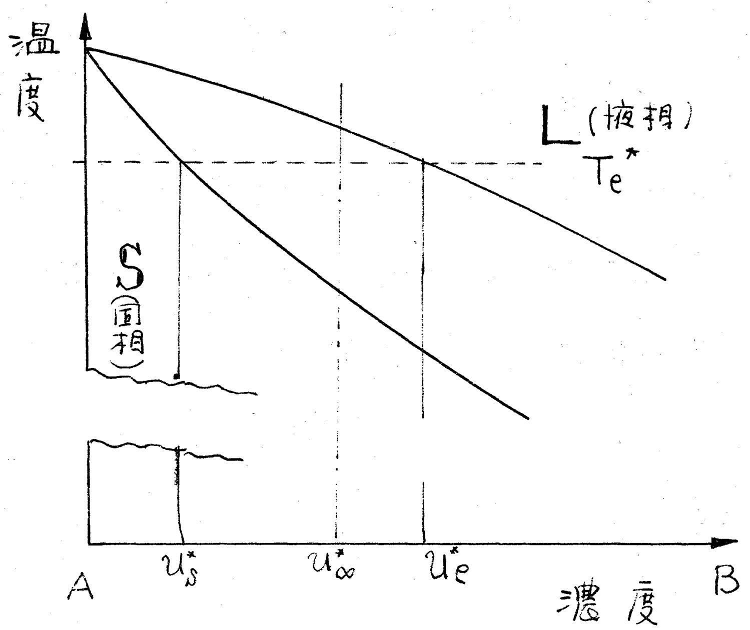

図1　典型的な相平衡図

Ghez[5)]はまず上に述べた意味での二元系BCFモデルに沿って界面での物質の流れ密度を計算[6)]した上で次のモデル方程式を提唱した。

$$D\frac{\partial u^*}{\partial x} = h(u_w^* - u_e^*) \qquad at\ x=0 \qquad (2.1)$$

ここでx座標の原点は界面上に取ってある。hは定数である。式(2.1)は，界面濃度u_w^*の熱力学的平衡界面濃度u_e^*からのずれの量と濃度勾配による物質の流れ密度は比例すること

を示す。この連続体近似の界面条件は，拡散条件としてよく使われるNewtonの公式と全く軌を一にするものであり，数学的にはTaylor展開の初項を使った近似と考えると便利であろう。式(2·1)の利点は界面律速の状態ではBCF理論を満足している[6]のみでなく，揺れ密度の小さい(成長速度の遅い)極限 $\frac{\partial u}{\partial x} \to 0$ では，界面条件は熱力学的平衡状態 $u_w^+ \to u_e$ をも満たすことである。界面条件(2·1)を用いると等温状態での結晶成長を考えても界面濃度 u_w は一定値でありえず，実際相平衡図の $u_w^+ \sim u_e^+$ の間を変化する。これは熱のステファン問題には見られなかった現象といってよいだろう。

§3. L−B展開法の概要

文献[7]に詳しく述べてあるのでここではそのあらましを述べるにとどめる。z を複素変数として解析関数 $f(z)$ を評価するのにTaylor展開は基本的である。

$$f(z)=a_0+a_1z+\cdots+a_nz^n+\cdots \qquad |z|<z_0 \qquad (3\cdot1)$$

$f(z)$ をその収束域内で出来るだけ正確に求めるには，(3·1)式の級数の係数を多く求める努力をする訳だが，多くの場合(3·1)の級数の収束は非常に遅く実用的には全く役に立たない場合が多いのは我々のよく経験するところである。これを次のような解析関数を使った変数変換により，より収束性のよ

いL−B級数を導入しようというのがこのL−B展開法の骨子である。

定理1（L−B定理）

$z=0$で正則な関数$h(z)$, $g(z)$による変数変換を考える。

$$\tau = H(z;f;f') = h(z) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n z^n, \qquad (3\cdot2)$$

$$j = G(z;f) = g(z) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n z^n. \qquad (3\cdot3)$$

すると$\tau=0$で(3.2)の逆関数$h^{-1}(\tau)$で正則であり，(3.3)の$g(z)$との合成関数$P(\tau)=g\circ h^{-1}$も$\tau=0$で正則である。すなわち

$$z = h^{-1}(\tau) = \sum_{n=1}^{\infty} d_n \tau^n \qquad (3\cdot4)$$

$$j = g(h^{-1}) = P(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \tau^n \qquad (3\cdot5)$$

こゝで$f'=\frac{df}{dz}$であり，H, Gはそれぞれz,f,f'とz,fを使って定義され，よって解析関数h, gを定義する。ことにh, h^{-1}には定数項がないことに注意されたい。式(3・5)をL−B展開とよび本技法の中核をなす。

我々の目標はあくまで$f(z)$（目的関数とよぶ）の評価である。(3.5)式から次の手順で$f(z)$を求める。

定理2（逆変換の定理）

(3.5)式の逆関数P^{-1}も$j-A_0=0$で正則である。

$$\tau = P^{-1}(j-A_0) \qquad (3\cdot6)$$

式(3・2), (3・3)の定義式を使うと，(3.6)式は

$$H(z;f;f') = P^{-1}[G(z;f)-C_0]. \qquad (3\cdot7)$$

となる。式(3·7)は簡単な変形で $f(z)$ に対する一階の常微分方程式となり，その解は(3·2)~(3·6)が定義されている範囲で有理関数 $f(z)$ を与える。

定理3 (収束の定理)

L-B展開(3·5)式をn次で打切った級数 P_n を考える。

$$P_n(\tau)=\sum_{i=0}^{n} A_i \tau^i \qquad (3·8)$$

(3·8)式の逆関数 P_n^{-1} で定義される一階の微分方程式は

$$H(z;f^{(n)};f'^{(n)}) = P_n^{-1}[G(z,f^{(n)})-C_0]. \qquad (3·9)$$

となる。(3·9)式の解 $f^{(n)}(z)$ は $n\to\infty$ で有理関数 $f(z)$ に一様収束する。

証明は文献[7]を参照されたい。

§4. 基礎方程式

二元系結晶成長を考えよう。濃度 u_∞^* の融液システム(図1をみよ)を時間 $t^*\geqq 0$ では常時温度 T_e^* に保つ等温状態を考える。この状態では，濃度 u_s^* の固体が $t^*=0$ で結晶しはじめ，時間 t^* では厚さ $X^*(t^*)$ の結晶に成長する。結晶中の物質拡散は無視出来るので，この結晶成長の問題は融液中の濃度分布と界面条件により支配されると考えてよい。もし座標原点を動く界面上に固定すれば，この結晶成長システムの問題を支配する方程式と境界条件は次のようになる。

$$\frac{\partial u^*}{\partial t^*} = D\frac{\partial^2 u^*}{\partial x^{*2}} + m\dot{X}^*\frac{\partial u^*}{\partial x^*} , \qquad (4\cdot1)$$

$$u^*(x^*, t^*) = u_s^* \qquad x^* < 0 , \qquad (4\cdot2)$$

$$D\frac{\partial u^*}{\partial x^*}(0,t) = \dot{X}^*(u_s^* - u_w^*) , \qquad (4\cdot3)$$

$$u^*(x^*, 0) = u^*(\infty, t^*) = u_\infty , \qquad (4\cdot4)$$

$$D\frac{\partial u^*}{\partial x^*}(0,t) = h(u_w^* - u_e^*) , \qquad (4\cdot5)$$

$$X^*(0) = 0 . \qquad (4\cdot6)$$

ここでmは単位長さの結晶を作りだすのに必要な融液層厚さ（無次元量）の比を表わす。このmのかかった(4.1)式の右辺第二項は移動座標系のために生じる対流項である。Dは物質拡散係数である。(4.5)式は§2で論じたGhez[5),6)]による一次反応モデルで，hは一次反応係数を示す。(4.3)は界面での物質保存則である。次の無次元化により(4.1)〜(4.6)を無次元変数に書き直す。

$$x = \frac{h}{D}x^*,\ X = m\frac{h}{D}X^*,\ t = \frac{h^2}{D}t^*,\ u = \frac{u^* - u_\infty^*}{u_w^* - u_\infty^*},\ u_e = \frac{u_e^* - u_\infty^*}{u_s^* - u_\infty^*},\ u_w = \frac{u_w^* - u_\infty^*}{u_s^* - u_\infty^*} \qquad \text{-- } (4\cdot7)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\dot{u}_w}{u_w}u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \dot{X}\frac{\partial u}{\partial x} \qquad (4\cdot8)$$

$$u(x,t) = \frac{1}{u_w} \qquad x < 0 \qquad (4\cdot9)$$

$$u(0,t) = 1,\quad u(\infty,t) = u(x,0) = 0 \qquad (4\cdot10)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x}(0,t) = \dot{X}\left(\frac{1}{u_w} - 1\right) \qquad (4\cdot11)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x}(0,t) = u(0,t) - \frac{u_e}{u_w} \qquad (4\cdot12)$$

$$X(0) = 0 \qquad (4\cdot13)$$

無次元方程式(4.8)〜(4.13)をみてすぐ分ることは，この問題

の唯一のパラメータはu_eで，平衡状態での界面濃度と結晶相濃度の比を表わす。u_wとXはともに時間の関数で濃度関数$u(x,t)$と同時に求めなければならない量である。(4.8)をみてすぐ分るように，濃度拡散方程式は境界条件によって決まるXとu_wに依存している。結晶相内の変化は考慮しないので境界条件(4.9)は今後考慮しない。次にL−B展開法を使った解法を示そう。

§5．式の変数変換とL−B展開の導入

独立変数x，tの代わりに次の独立変数η，τを導入してみよう。

$$\eta=\frac{x}{2\sqrt{t}}\quad,\quad \tau=h(t)=\dot{X}\sqrt{t} \tag{5.1}$$

η，τを使うと(4.8)〜(4.13)は次の様に変形できる。

$$\frac{\partial^2 u}{\partial\eta^2}+2\eta\frac{\partial u}{\partial\eta}=-2\tau\frac{\partial u}{\partial\eta}+4\frac{d\tau}{dt}t\frac{\partial u}{\partial\tau}+4\frac{\dot{u}_w}{u_w-u_\infty}tu \tag{5.2}$$

$$u(0,\tau)=1,\qquad u(\infty,\tau)=0 \tag{5.3}$$

$$g_1(t)=2\sqrt{t}\,\dot{X}\left(\frac{1}{u_w}-1\right)=P(\tau)=\frac{\partial u}{\partial\eta}(0,\tau) \tag{5.4}$$

$$g_2(t)=2\sqrt{t}\left(1-\frac{u_e}{u_w}\right)=P(\tau)=\frac{\partial u}{\partial\eta}(0,\tau) \tag{5.5}$$

$$X(0)=0 \tag{5.6}$$

(5.1)式の変形でまず注意したいのは，複雑な界面条件(4.11)と(4.12)が，(5.4)と(5.5)式で分る様に二つの従属変数$g_1(t)$，$g_2(t)$の，§3で述べたτに関する合成関数として求められるということである。ただ当然のことながら(5.1)式のη，τで方

程式 (5·2) ～ (5·6) が解けることを示すには，(5·2) 式の右辺の下線を施した二項がτで表現出来なければならない。これは §3 の定理 1 を使えば容易に示せる。次の仮定を行う。

仮定 1．

u_w と $\dot{X}$ は $t^{1/2}$ について $t=0$ で正則である。

仮定 1 により，

$$\dot{X} = x_0 + x_1 t^{1/2} + x_2 t + \cdots , \qquad (5\cdot 7)$$

$$u_w = u_1 t^{1/2} + u_2 t + \cdots , \qquad (5\cdot 8)$$

$$\tau = h(t) = x_0 t^{1/2} + x_1 t + x_2 t^{3/2} + \cdots . \qquad (5\cdot 9)$$

後の解析で分る様に $x_0 \neq 0$，$u_1 \neq 0$ であり，$h(0)=0$ である。$h(t)$ が正則であるから，(5·9) の逆関数も定義出来る。

$$t^{1/2} = h^{-1}(\tau) = \frac{\tau}{x_0} - \frac{x_1}{x_0^3}\tau^2 + \frac{2x_1^2 - x_0 x_2}{x_0^5}\tau^3 + \cdots . \qquad (5\cdot 10)$$

(5·7) ～ (5·10) と定理 1 を使うと

$$4\frac{d\tau}{dt}t = 2\tau + B_2\tau^2 + B_3\tau^3 + \cdots , \qquad (5\cdot 11)$$

$$4\frac{\dot{u}_w}{u_w}t = 2 + C_1\tau + C_2\tau^2 + \cdots . \qquad (5\cdot 12)$$

ここで $B_2 = \dfrac{2x_1}{x_0}$，$B_3 = \dfrac{4(x_0 x_2 - x_1^2)}{x_0^2}$，$\cdots$ $\qquad (5\cdot 13)$

$$C_1 = \frac{2u_2}{u_1 x_0},\quad C_2 = \frac{2}{x_0^2}\left(\frac{2u_3}{u_1} - \frac{u_2^2}{u_1^2}\right) - \frac{2u_2 x_1}{u_1 x_0^2},\ \cdots . \qquad (5\cdot 14)$$

(5·11)，(5·12) ともに，定理 1 によりτが充分小さければ収束する。(5·11)，(5·12) を (5·2) に代入すれば，濃度関数 $u(\eta,\tau)$ は η とτのみの関数である。一方 (5·4)，(5·5) 式から $\frac{\partial u}{\partial \eta}(0,\tau)$ はτについて正則であるから，$u(\eta,\tau)$ もτについて

正則と考えておく。

$$u(\eta,\tau) = u_0(\eta) + \tau u_1(\eta) + \tau^2 u_2(\eta) + \cdots \qquad (5\cdot15)$$

(5·15)を(5·2),(5·3)式に代入すると関数列 $\{u_n(\eta)\}$ は界面条件(5·4),(5·5)とは独立に求めることが出来る。

§6. 濃度関数列 $\{u_n\}$

(5·15)式の $\{u_n\}$ は次の式を満足しなければならない。

$$u_0'' + 2\eta u_0' - 2u_0 = 0\ ,$$
$$u_1'' + 2\eta u_1' - 4u_1 = -2u_0' + C_1 u_0\ ,$$
$$u_2'' + 2\eta u_2' - 6u_2 = -2u_1' + B_2 u_1 + C_2 u_0 + C_1 u_1\ ,$$
$$u_3'' + 2\eta u_3' - 8u_3 = -2u_2' + B_3 u_1 + 2B_2 u_2 + C_3 u_0 + C_2 u_1 + C_1 u_2\ ,$$
$$\vdots \qquad \cdots\cdots \qquad . \qquad (6\cdot1)$$

$$u_0(0) = 1,\quad u_j(0) = 0\ ,\ j \geq 1\ ; \qquad (6\cdot2)$$

$$u_j(\infty) = 0\ ,\qquad j \geq 0\ . \qquad (6\cdot3)$$

境界条件(6·2),(6·3)を満足する $\{u_n\}$ は次の様に求まる。

$$u_0 = D_0\, i\,\mathrm{erfc}\,\eta\ ,$$
$$u_1 = D_1\, i^2\mathrm{erfc}\,\eta - \frac{D_0}{2}\mathrm{erfc}\,\eta - \frac{C_1}{2}D_0\, i\,\mathrm{erfc}\,\eta\ ,$$
$$u_2 = D_2\, i^3\mathrm{erfc}\,\eta - \frac{D_1(B_1+C_1)}{2} i^2\mathrm{erfc}\,\eta + \left(-\frac{D_1}{2} + \frac{C_1 D_0(B_2+C_1)}{6} - \frac{C_2 D_0}{4}\right) i\,\mathrm{erfc}\,\eta$$
$$+ \left(\frac{C_1 D_0}{6} + \frac{D_0(B_2+C_1)}{12}\right)\mathrm{erfc}\,\eta + \frac{D_0}{2\sqrt{\pi}}\exp(-\eta^2) \qquad (6\cdot4)$$
$$- - - - -$$

こゝで

$$D_0 = \sqrt{\pi}\ ,\quad D_1 = 2\sqrt{\pi}\left(1 + \frac{C_1}{\sqrt{\pi}}\right),$$

$$D_3=\frac{(B_2+C_1)}{4}\left\{3\sqrt{\pi}D_1-(3C_1+2\sqrt{\pi})D_0\right\}+3D_1+D_0\left\{\frac{3}{2}C_2-\sqrt{\pi}C_1-\frac{3}{2}\right\}. \qquad (6.5)$$

$$i^n \mathrm{erfc}\,\eta=\int_\eta^\infty i^{n-1}\mathrm{erfc}\,\xi\,d\xi,$$

$$i^0 \mathrm{erfc}\,\eta=\mathrm{erfc}\,\eta=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_\eta^\infty e^{-\xi^2}d\xi. \qquad (6.6)$$

未定係数 $B_2, B_3, \cdots, C_1, C_2, \cdots$ は (5.13), (5.14) に与えられており究極的には (5.7), (5.8) 式で示される $\dot{X}$ と u_w の展開係数 $x_0, x_1, \cdots$ と $u_1, u_2, \cdots$ で表わされる。次にこの係数と L-B展開を求める方法を示す。

§7. 界面条件の L-B展開と未定係数の決定

§6 で求めた $\{u_n\}$関数の $\eta=0$ での一次微分を評価すれば、界面条件を表わす(5.4), (5.5)式の L-B展開式を決定出来る。

$$g_1(t)=2\sqrt{t}\,\dot{X}\left(\frac{1}{u_w}-1\right)=P(\tau)=u_0'(0)+\tau u_1'(0)+\tau^2 u_2'(0)+\cdots \qquad (7.1)$$

$$g_2(t)=2\sqrt{t}\left(1-\frac{u_e}{u_w}\right)=P(\tau)=u_0'(0)+\tau u_1'(0)+\tau^2 u_2'(0)+\cdots \qquad (7.2)$$

こゝで、

$$u_0'(0)=-\sqrt{\pi},\quad u_1'(0)=\frac{2C_1}{\sqrt{\pi}}\left(-1+\frac{\pi}{4}\right),\quad u_2'(0)=(B_2+C_1)$$
$$\left\{\frac{10-3\pi}{12}+\frac{C_1}{\sqrt{\pi}}\left(1-\frac{5\pi}{16}\right)\right\}-\frac{1}{8}\sqrt{\pi}+C_1\left(\frac{\pi}{4}-\frac{5}{6}\right)-\frac{\sqrt{\pi}}{8}C_2 \qquad (7.3)$$

またこの段階では、L-B展開には C_1, C_2 etc の未定係数が含まれている。これを決定するには式(5.7)〜(5.9)の展開を(7.1)と(7.2)式の両辺に代入し $t^{1/2}$についての同じべきの係数を等しいとおく。例えば、$(t^{1/2})^0$ の項からは

$$\frac{2x_0}{u_1}=-\sqrt{\pi},\qquad -\frac{2u_e}{u_1}=-\sqrt{\pi}$$

$$\therefore \quad x_0 = -u_e \ , \qquad u_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} u_e \tag{7.4}$$

同様な手順で $x_1, x_2, \cdots u_2, u_3 \cdots$ を順次求めることが出来る。

$$x_0 = -u_e \ , \quad x_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} u_e (1-u_e), \quad x_2 = u_e (1-u_e) \frac{(8+\pi)u_e - 2\pi}{2\pi}, \cdots \tag{7.5}$$

$$u_1 = \frac{2u_e}{\sqrt{\pi}}, \quad u_2 = -\frac{u_e(2-u_e)}{2}, \quad u_3 = \frac{1}{\pi\sqrt{\pi}}\Big[\frac{u_e^3}{36}(-3\pi^2+44\pi-64)$$
$$-\frac{u_e^2}{9}(3\pi^2+14\pi-16) + \frac{4}{3}u_e(\pi-2)\Big], \cdots \tag{7.6}$$

以上の結果を使うと，L-B展開は

$$g_1(t) = 2\sqrt{t}\,\dot{X}\left\{\frac{u_e}{u_w} - u_e\right\} = P(\tau) = \alpha_0 + \alpha_1\tau + \alpha_2\tau^2 + \cdots \tag{7.7}$$

$$g_2(t) = 2\sqrt{t}\left\{1 - \frac{u_e}{u_w}\right\} = P(\tau) = \alpha_0 + \alpha_1\tau + \alpha_2\tau^2 + \cdots \tag{7.8}$$

こゝで $\alpha_0 = -\sqrt{\pi}, \ \alpha_1 = \dfrac{8-(2-u_e)\pi}{4}$,

$$\alpha_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\Big[\frac{u_e^2}{144}(-3\pi^2+10\pi-128) + \frac{u_e}{36}(3\pi^2+26\pi-112) - \frac{1}{12}(3\pi^2-2\pi-32)\Big],$$

$\dot{X}$とτは次の様に再定義してある。

$$\dot{X} = -X/u_e \ , \qquad \tau = \dot{X}\sqrt{t} \tag{7.9}$$

(7.9)式の再定義の利点は，u_eの符号に関わらず$\dot{X}$は常にtとともに増加することであろう。

計算が非常に複雑になるので本論文ではL-B級数の3項しか求めていないが，L-B級数(7.7),(7.8)の収束を直接確認することは不可能である。仮定1（§5をみよ）により$g_1(t), g_2(t)$,$h(t)$の正則がいえるので上のL-B級数はτが充分小さければ収束する。

§8. 界面位置$X(t)$と界面濃度$u_w(t)$の求め方

仮定１により，L-B級数(7·7),(7·8)は解析関数$P(\tau)$を定義する。両式の左辺からu_wを消去すると

$$\sqrt{t} = \frac{\tau\,P(\tau)}{P(\tau)+2\tau(1-u_e)} = Q(\tau)\ . \tag{8·1}$$

$P(0)=-\sqrt{\pi}\neq 0$に注意すれば，(8·1)の右辺は$\tau=0$で正則であり，$Q(0)=0$である様な概単数(almost unit)の解析関数$Q(\tau)$を定義することになる。[7] よって(8·1)式の逆関数を求めることが出来て

$$\tau = Q^{-1}(\sqrt{t})\ . \tag{8·2}$$

(8·2)式は，(6·1)の$\tau(t)$の定義から明らかなように，$X(t)$についての一階の常微分方程式となり，定理２により；これは目的関数$X(t)$と一致する。そこで(7·7)又は(7·8)式をτ^nで打切った$P_n(\tau)$を(8·1)の$P(\tau)$の所に代入して(8·2)式を解いて求まる$\{X^{(n)}\}$，さらには$\{u_w^{(n)}\}$は定理３により$X(t), u_w(t)$に収束せねばならない。以下$n=0, 1, 2, \cdots$とこの手順に従って$\{X^{(n)}\}$，$\{u_w^{(n)}\}$を求める。

$n=0$：

$P_0(\tau)=-\sqrt{\pi}$とおくと，(8·2)式は

$$\frac{dX^{(0)}}{dt} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\pi}+(1-2u_e)2\sqrt{t}}\ . \tag{8·3}$$

初期条件(5·6)を満す解は容易に求まって，

$$X^{(0)} = \frac{\sqrt{\pi}}{1-u_e}\sqrt{t} - \frac{\pi}{2(1-u_e)^2}\log\left\{1+\frac{2(1-u_e)}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t}\right\}, \tag{8·4}$$

$$u_w^{(0)} = \frac{2u_e\sqrt{t}}{2\sqrt{t}+\sqrt{\pi}}\ . \tag{8·5}$$

$t \ll 1$ では，$\bar{\chi}^{(0)}$, $u_w^{(0)}$ は次の展開をもつ．

$$\bar{\chi}^{(0)} \sim t - \frac{4(1-u_e)}{3\sqrt{\pi}} t^{\frac{3}{2}} + \cdots ,$$

$$u_w^{(0)} \sim \frac{2}{\sqrt{\pi}} u_e \sqrt{t} - \frac{4}{\pi} u_e t + \cdots . \qquad (8.6)$$

$t \gg 1$ では，

$$\bar{\chi}^{(0)} \sim \frac{\sqrt{\pi}}{1-u_e} t^{\frac{1}{2}} - \frac{\pi}{4(1-u_e)^2} \log t + \cdots ,$$

$$u_w^{(0)} \sim u_e - \frac{u_e\sqrt{\pi}}{2\sqrt{t}} + \cdots . \qquad (8.7)$$

$n = 1$;

$$\frac{d\bar{\chi}^{(1)}}{dt} = \frac{D}{2\alpha_1} + \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha_1\sqrt{t}} - \frac{1}{2\alpha_1\sqrt{t}}\left[(D\sqrt{t}+\sqrt{\pi})^2 - 4\alpha\sqrt{\pi}t\right]^{\frac{1}{2}} . \qquad (8.8)$$

ただし，$D = \dfrac{(8-\pi)(2-u_e)}{4}$ ，$\alpha_1 = 2 - \dfrac{\pi}{4}(2-u_e)$ ．

$$\bar{\chi}^{(1)} = \frac{D}{2\alpha_1} t + \frac{\sqrt{\pi t}}{\alpha_1} - \frac{1}{2\alpha_1}\left[\left(\sqrt{t} + \frac{\sqrt{\pi}D'}{D^2}\right)\sqrt{(D\sqrt{t}+\sqrt{\pi})^2 - 4\alpha\sqrt{\pi}t} - \frac{\pi^{\frac{3}{2}}D'}{D^2}\right]$$
$$- \frac{8\pi(1-u_e)}{D^3}\log\left\{\frac{D\sqrt{(D\sqrt{t}+\sqrt{\pi})^2 - 4\alpha\sqrt{\pi}t} + D^2\sqrt{t} + \sqrt{\pi}D'}{4\sqrt{\pi}(1-u_e)}\right\} , \qquad (8.9)$$

$$u_w^{(1)} = \frac{2u_e\sqrt{t}}{2\sqrt{t} + \sqrt{\pi} - \alpha_1\dot{\bar{\chi}}^{(1)}\sqrt{t}} . \qquad (8.10)$$

ここで　$D' = \dfrac{\pi}{4}(2-u_e) - 2u_e$ ．

$t \ll 1$ では，$\bar{\chi}^{(1)}$, $u_w^{(1)}$ は次の展開をもつ。

$$\bar{\chi}^{(1)} \sim t - \frac{2(1-u_e)}{\sqrt{\pi}} t^{\frac{3}{2}} + \cdots ,$$

$$u_w^{(1)} \sim \frac{2u_e}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t} - 2u_e(1+u_e)t + \cdots . \qquad (8.11)$$

$t \gg 1$ では，

$$\bar{\chi}^{(1)} \sim \frac{\sqrt{\pi}}{1-u_e+\frac{\alpha_1}{2}}\sqrt{t} - \frac{4\pi(1-u_e)}{D^3}\log t + \cdots ,$$

$$u_w^{(1)} \sim u_e - \frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{D'}{D}\frac{u_e}{\sqrt{t}} + \cdots . \qquad (8.12)$$

当然のことながら，$\bar{\chi}^{(1)}$, $u_w^{(1)}$ の $t \ll 1$ の最初の２項は (7.4), (7.5)

で与えられる係数と一致している。

$n \geqq 2$については，$\bar{x}^{(n)}$, $u_w^{(n)}$の解析解を求めるのは難かしい。(8·1)式は$\bar{x}$についての$(n+1)$次の代数方程式になるのでこれをNewton法により解(8·2)を求め，その微分方程式をRunge-Kutta法で数値的に解くという方法をとった。これにより求めた数値解をTable 1にいくつかのu_eについて示してある。

§9. 考察

考慮したL-B級数の次数内では，§8の結果は(7·5), (7·6)式に示されている古典解と一致するのは容易に確認出来る。例えば(8·6), (8·11)式をみよ。古典解の最初の二項はGhez[5)]による。本L-B解の優れている点は，時間の小さな領域では古典的な級数解ともちろん一致するだけでなく，$t \gg 1$の領域でも正しい漸近的挙動を示す点である。$t \to \infty$の極限では，結晶成長の律速過程は拡散律速となり，界面条件は熱力学的平衡状態を満足し，$u_w \to u_e$となる。この場合には，熱のNeumannの解にあたる厳密解がある。これは実質的にはGhez[5)]により解が与えられている。

$$\bar{x} = 2\lambda_0\sqrt{t}$$

$$u_w = u_e \qquad (9·1)$$

$$\lambda_0 \,\mathrm{erfc}\,\lambda_0 \,\exp(\lambda_0^2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{1+u_e} \qquad (9.2)$$

u_eが小さいときは λ_0 は次の解をもつ。

$$\lambda_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left[1+\left(1-\frac{2}{\pi}\right)u_e - \left(1-\frac{5}{\pi}+\frac{8}{\pi^2}\right)u_e^2 + \cdots\right] \qquad (9.3)$$

(8·7), (8·12) 式の $t \gg 1$ の展開をみても分る様に $\bar{x}^{(0)}, \bar{x}^{(1)}$, $u_w^{(0)}, u_w^{(1)}$ とも定数λ_0の値は必ずしも正しくないが（$u_e=0$ として (9.3) を使うと $n=0, 1$ でそれぞれ約60%, 30% 大きい）正しい関数形をもっていることに注意されたい。Table 1 の数値からも分る様に、充分時間の大きい領域でも、$\bar{x}^{(0)}, \bar{x}^{(1)}, \bar{x}^{(2)}$ と $n=0,1,2$ とよく収束している状態がうかがえる。

本研究は文部省科学研究費による補助をうけた。

文献

1). R.W. Dutton & D.A. Antoniadis: p.233 in Moving Boundary Problems ed. by D.G. Wilson, A.P. Solomon & P.T. Boggs. Academic Press, New York (1978)

2). R. Ghez & E.A. Giess: Mat. Res. Bull. 8, p.31 (1973)

3). H.B. Smelt & R. Ghez: J. Appl. Phy. 50, p.5322 (1979)

4). 大川章哉: 結晶成長, 裳華房 (1980)

5). R. Ghez: Int. J. Heat Mass Transfer, 23, p.425 (1980).

6). R. Ghez: J. Crystal Growth, 43, p.618 (1978).

7) N. Tokuda "A new application of Lagrange-Bürmann expansions" I & II submitted to ZAMP.

TABLE 1. Lagrange-Burmann Solutions of Crystal Growth

		$u_e = 0.05$			$u_e = 0.5$		
n	X	time	h(t)	u_w	time	h(t)	u_w
0	0.2	.272	.334	.019	.236	.381	.177
1		.278	.326	.020	.242	.368	.200
2		.279	.323	.020	.244	.363	.209
0	0.4	.613	.426	.024	.504	.507	.222
1		.636	.407	.025	.528	.476	.256
2		.644	.401	.026	.540	.460	.272
0	1.0	1.918	.557	.031	1.43	.714	.287
1		2.068	.516	.033	1.59	.629	.334
2		2.127	.500	.033	1.69	.577	.358
0	2.0	4.853	.655	.036	3.29	.896	.336
1		5.455	.589	.038	3.95	.736	.386
2		5.731	.561	.039	4.48	.642	.411
0	3.0	8.612	.708	.038	5.46	1.01	.363
1		9.969	.625	.041	6.98	.789	.410
2		10.638	.589	.041	8.29	.669	.434
0	5.0	18.371	.766	.041	10.63	1.15	.392
1		22.156	.662	.043	14.92	.84	.439
2		24.158	.617	.044	18.86	.69	.456

X; Thickness of crystal formed
time; Time taken to reach thickness X(t)
u_w; surface concentration
h(t); see equatin (5.1)
u_e; Dimensionless parameter of equilibrium concentration.see equation (4.7)
n ; order of approximations