

講義ノート

結晶の成長の機構と形^{*)}

北大・低温科学研究所 黒田 登志雄

(1982年8月17日受理)

“結晶の形を理解することは、結晶成長を理解することである。” — F. C. Frank.

§ 0. Introduction

結晶とは原子、分子が三次元周期的に配列してできた固体である。われわれのまわりにはいろいろな結晶がある。たとえば水晶、方解石、ダイヤモンドといった天然の鉱物、雪や氷、集積回路のシリコン単結晶、クォーツ時計の人工水晶、さらには、食塩や化学調味料もすべて結晶である。結晶成長 (Crystal Growth) とは、このような規則正しい構造をもった結晶相が、乱れた構造をもつ環境相の中から現われ、成長することである。その際、環境相の種類がいくつかあり、それによって結晶成長のようすが少しずつ違ってくる (Table 1)。

結晶成長という分野での研究対象は、大きく分けて次の4つがある。

1. 核生成……結晶の芽の発生
2. 成長の機構、成長速度 $R(\Delta\mu)$
3. 結晶の形……平衡形、成長形
4. 結晶の完全性の評価 (characterization)

以下では、このうちの最初の3つを取り扱う。

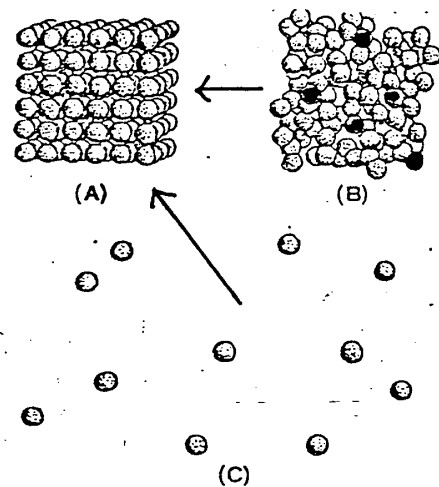


Fig. 1 (B), (C)…環境相 (乱れた構造)
(A)…結晶相 (規則正しい構造)

KURODA, Toshio

*) この講義ノートは、1982年6月10日から12日迄、京大理学部物理教室で行われた大学院特別講義をもとに作成し、黒田先生に目を通していただいたものです。(久保博嗣)

Table 1

環 境 相	成長単位	結晶化の駆動力 $\Delta\mu = \mu_{\text{env}} - \mu_c$
融波成長	濃 厚*	過冷却度 $\Delta T = T_m - T$
溶液成長 気相成長	稀 薄	過飽和度 $\sigma = \begin{cases} (c - c_e)/c_e \\ (p - p_e)/p_e \end{cases}$
固相成長	濃 厚	歪エネルギー, 粒界エネルギー

* 例えば, 過冷却の水から氷が成長する場合, 成長を担う単位 (水分子) の密度が結晶とほとんど差がない。

結晶成長の律速過程としては, 次の3過程がある。

1. 環境相 → 結晶表面へ向かう分子の補給 (拡散) 過程
2. 結晶表面で分子が結晶相に組み込まれる過程 (表面成長カイネティックス)
……界面構造に依存
3. 結晶化熱の排除過程

この3過程が関連しあって, 成長速度や結晶の形, 完全性が決まる。

§ 1. 不均一な系

核形成や結晶成長を考えるために必要な諸概念を導入しよう。結晶相 (凝縮相) (β) のまわりに, 環境相 (α) があり, その間に界面があるという不均一な系 (Heterogeneous System) を考える。

1.1. 表面張力 (surface tension)

全系の内部エネルギーの増加は,

$$dU^{\text{het}} = T dS^{\text{het}} - p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + r dA + \mu^\alpha dN^\alpha + \mu^\beta dN^\beta \quad (1.1)$$

に従う。ここに, dA は界面面積の増加で,

$$r = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V^\alpha, V^\beta, N^\alpha, N^\beta} \quad [\text{dyn/cm}] \quad (1.2)$$

は表面張力である。

今, 定義した表面張力は, 実は表面ヘルムホルツ自由エネルギー密度に等しい:

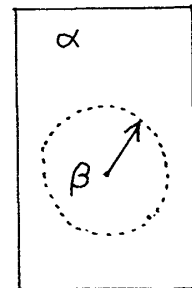


Fig. 2

$$r = \frac{F^S}{A} \quad (1.3)$$

何故なら

$$dF^{\text{het}} = -S^{\text{het}} dT - p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + r dA + \mu^\alpha dN^\alpha + \mu^\beta dN^\beta \quad (1.4)$$

$$dF^S = dF^{\text{het}} - (dF^\alpha + dF^\beta) = -S^S dT + r dA \quad (1.5)$$

ただし

$$S^S \equiv S^{\text{het}} - (S^\alpha + S^\beta)$$

ところが、 $F^S(T, A)$ において、 A は示量変数であるから

$$F^S(T, \tau A) = \tau F^S(T, A)$$

両辺を τ で微分して、 $\tau = 1$ とおくと、

$$F^S = A \frac{\partial F^S}{\partial A} = r A$$

また、表面エネルギー密度は

$$\frac{U^S}{A} = \frac{F^S + T S^S}{A} = r - T \frac{\partial r}{\partial T} \quad (1.7)$$

結晶の平衡形の議論の際に、 U^S/A を r の代用とすることが多いが、それはエントロピー項が無視できる時にのみ正しい。

1.2, Laplace の公式

小さな液滴、小さな結晶の内部の圧力 p^β は、表面張力によるしめつけによって、環境相の圧力 p^α よりも高くなる。 α 相と β 相の力学的つりあいを考える。

$$dT = 0$$

$$dV^\alpha + dV^\beta = 0$$

$$dN^\alpha = dN^\beta = 0$$

の仮想変位に対して、 $dF^{\text{het}} = 0$ であるから

$$p^\beta - p^\alpha = r \frac{dA}{dV^\beta} \quad (1.8)$$

a) liquid

α 相と β 相の境界が、曲率半径 ρ_1 , ρ_2 をもつ曲面であるとき、

$$\frac{dA}{dV^\beta} = \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \quad (1.9)$$

$$\therefore p^\beta - p^\alpha = r \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (1.10)$$

特に球の場合には、 $\rho_1 = \rho_2 = r$

$$p^\beta - p^\alpha = \frac{2r}{r} \quad (1.11)$$

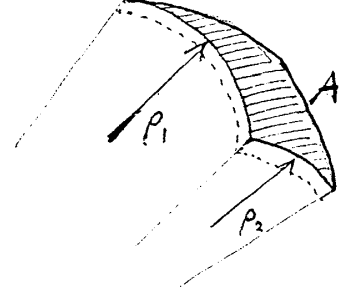


Fig. 3

b) crystal

r が方位によって異なるため、(1.8) は、

$$p^\beta - p^\alpha = \frac{\sum r_i dA_i}{dV^\beta} \quad (1.12)$$

ここで r_i , A_i はそれぞれ、着目した結晶表面(i)の表面張力と表面積である。

熱力学的に安定な平衡形 (cf. § 5) では、

$$\frac{r_i}{h_i} = \text{一定 (Wulff's theorem)} \quad (1.13)$$

h_i : 結晶内の Wulff 点から、 i 番目の表面への垂線の長さ

となることを使うと、

$$\begin{aligned} \sum r_i dA_i &= \sum r_i d(g_i h_i^2) \\ &= 2 \sum r_i g_i h_i dh_i \\ &= 2 \sum \frac{r_i}{h_i} g_i h_i^2 dh_i \\ &= 2 \frac{r_i}{h_i} \sum dA_i dh_i \\ &= 2 \frac{r_i}{h_i} dV \end{aligned}$$

(g_i は結晶面 i の形状因子である。)

$$\therefore p^\beta - p^\alpha = 2 \frac{r_i}{h_i} \quad (1.14)$$

1.3. Gibbs-Thomsonの公式

表面自由エネルギー不利 r のために有限の大きさの凝縮相の平衡蒸気圧は、バルクの凝縮相の平衡蒸気圧よりも高くなる。

a) liquid

今、半径 r の液滴を考える。この時、

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2v_1 r}{kT} \quad (1.15)$$

p_r : 半径 r の液滴の平衡蒸気圧

p_∞ : バルクの平衡蒸気圧

v_1 : 液体1分子の占める体積

なる関係がある。平衡状態では半径 r の液滴の化学ポテンシャル $\mu_l(r)$ と蒸気相の化学ポテンシャル μ_v は等しい。

$$\mu_v = \mu_l(r) \quad (1.16)$$

ところで

$$\begin{aligned} \mu_l(r) &= \left(\frac{\partial G(r)}{\partial N} \right) \\ &= \frac{\partial G}{\partial V} \cdot \frac{\partial V}{\partial N} + \frac{\partial G}{\partial A} \cdot \frac{\partial A}{\partial N} \\ &= \mu_l^{\text{bulk}}(p_r) + r \cdot \frac{2v_1}{r} \\ &= \mu_l^{\text{bulk}}(p_\infty) + \frac{\partial \mu^{\text{bulk}}}{\partial p} (p_r - p_\infty) + r \cdot \frac{2v_1}{r} \\ &= \mu_l^{\text{bulk}}(p_\infty) + v_1(p_r - p_\infty) + r \cdot \frac{2v_1}{r} \end{aligned} \quad (1.17)$$

Vapor を理想気体として、

$$\mu_v = kT \ln p + B(T) \quad (1.18)$$

$$\mu_l^{\text{bulk}}(p_\infty) = (\mu_v)_{\text{eq}} = kT \ln p_\infty + B(T) \quad (1.19)$$

(1.16) ~ (1.19) より、

$$kT \ln p_r / p_\infty = \frac{2rv_1}{r} + v_1(p_r - p_\infty) \quad (1.20)$$

gas の方を理想気体と思っているから

$$kT = p_{\infty} \cdot v_g \quad (1.21)$$

$$p_{\infty} \left[\frac{v_g}{v_l} \ln(1 + \sigma) - \sigma \right] = \frac{2r}{r} \quad \sigma = \frac{p_r - p_{\infty}}{p_{\infty}} : \text{過飽和度}$$

において, $v_g/v_l \approx 10^3 \sim 10^4$ と大きいので, σ がよほど大きくない限り, $[]$ 内の第2項は無視してよい。これは, 正に (1.15) である。

液体中の bubble に対しては, 液体側から見て曲率半径が負になると考えればよい。

b) crystal

$$\ln \frac{p}{p_{\infty}} = \frac{2v_c}{kT} \cdot \frac{r_i}{h_i} \quad (1.22)$$

v_c : 結晶 1 分子の体積

c) 2-dim. nucleous

結晶表面にできた 2 次元核の平衡蒸気圧は,

$$\ln \frac{p}{p_{\infty}} = \frac{f_0}{kT} \cdot \frac{\kappa_i}{d_i} \quad (1.23)$$

f_0 : 1 分子が表面を占める面積

κ_i : 2 次元核の edge free energy

d_i : 2 次元核内の Wulff 点から i 番目の edge までの距離

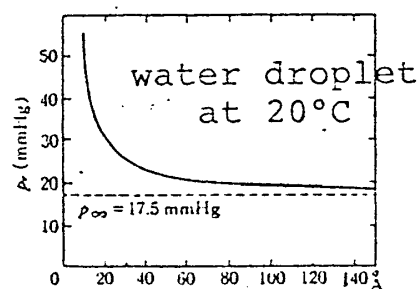


Fig. 4

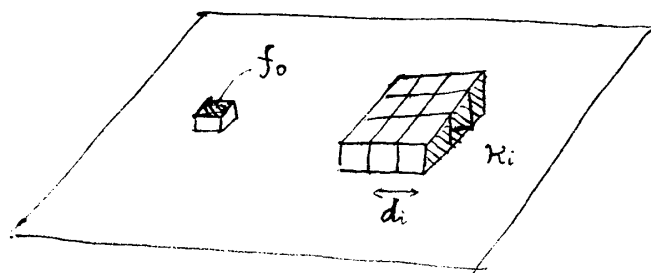


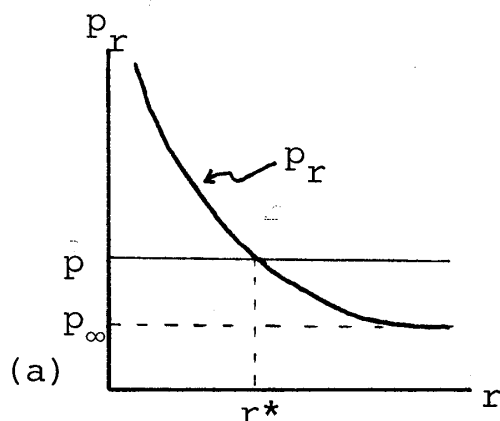
Fig. 5

§ 2. 核生成 (Nucleation)

熱力学的平衡論では, 系の蒸気圧が, わずかでも平衡蒸気圧を越えれば, 安定相 (液滴) がすぐに現われてもよさそうである。しかしながら実際に, チリやイオンをきれいに取り除いた容器の中で実験を行なうと, 蒸気圧がバルクの平衡蒸気圧の 3 倍となるような高過飽和状態も実現してしまう。これを理解するには, 速度論的考察が必要である。(安定相が現われるのに, 非常に長い時間が必要)。まずはじめに定性的にこの問題を考えてみよう。

過飽和蒸気の中に, 半径 r の液滴があるとすれば, それは単一分子が, 衝突過程をくり返し

て、次第に大きくなってできたものである。実際の蒸気圧 p と半径 r に依存した液滴の平衡蒸気圧の曲線の交点に対応する半径を臨界半径 r^* と呼ぼう (Fig. 6 (a))。もし r が r^* よりも小さければ、蒸気圧 p は、半径 r に対応する平衡蒸気圧 p_r よりも小さいために蒸発してしまい、 r^* よりも大きければ p が p_r よりも大きいので、蒸発は起こらず成長を続けることができる。従って、ゆらぎによって、 r^* を越えたサイズの核が形成されて、初めて相転移が進行することがわかる。(cf. Fig. 6 (a))



次に r^* を越えたサイズの核が、単位体積当り、単位時間当り何個出来るかという、核生成頻度 (nucleation rate) J [個/cm³・sec] を考えよう。

2.1. 核生成に必要な仕事

半径 r の液滴を作るのに必要な仕事は、

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3v_l} \Delta\mu + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.1)$$

$$\Delta\mu = \mu_v - \mu_c \quad (2.2)$$

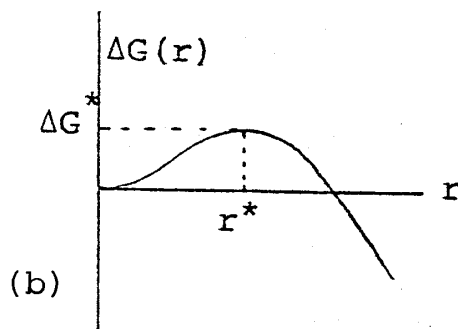


Fig. 6

第1項は液滴生成によるバルク自由エネルギーの利得、第2項目は表面自由エネルギーの不利を表わす。Fig. 6 (b) は ΔG の r 依存性を表わす。

ΔG が最大となるのは (準安定)、

$$r^* = 2v_l \gamma / \Delta\mu \quad (2.3)$$

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} (4\pi r^{*2} \gamma) = \frac{4 \cdot 4\pi \gamma^3 v_l^2}{3 \Delta\mu^2} \quad (2.4)$$

(2.3) は Gibbs-Thomson の式 (1.15) を逆さに読んだことになっている。

$$\Delta\mu = kT \ln p/p_\infty = \frac{2v_l \gamma}{r} \quad (2.5)$$

crystal の場合には、

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} \sum A_i^* \cdot r_i \quad (2.6)$$

$$h_i^* = 2v_c r_i / \Delta \mu \quad (2.7)$$

もし、平衡形が等価な表面 $\{k l m\}$ からできた正多面体ならば、

$$\Delta G^* = \frac{4\omega r_{\{k,l,m\}} v_c^2}{3 \Delta \mu^2} \quad (2.8)$$

$$\omega = 24 \quad \{1, 0, 0\} \quad \text{s.c.}$$

$$\omega = 12\sqrt{3} \quad \{1, 1, 1\} \quad \text{diamond}$$

$$\omega = 12\sqrt{3} \quad \{1, 1, 0\} \quad \text{b.c.c.}$$

次に、 $\Delta \mu$ について考えると、環境相が vapour の場合

$$\mu_v = kT \ln p + B(T) \quad (2.9)$$

$$(\mu_c)_{\text{eq}} = (\mu_v)_{\text{eq}} = kT \ln p_\infty + B(T) \quad (2.10)$$

$$\mu_c \simeq (\mu_c)_{\text{eq}} \quad (2.11)$$

$$\Delta \mu = \mu_v - \mu_c = kT \ln p / p_\infty = kT \ln \left(1 + \frac{p - p_\infty}{p_\infty} \right) \quad (2.12)$$

Ideal solution の場合は、次の置き換えをする。

$$p \rightarrow c \quad (\text{濃度}) \quad (2.13)$$

$$p_\infty \rightarrow c_\infty = c_c$$

melt のときは、

$$\Delta \mu = \frac{l(T_m - T)}{T_m} \quad (2.14)$$

l : 1 分子当りの潜熱

T_m : 融点

2.2. Nucleation rate J

a) Volmer and Weber (1926)⁷⁾

過飽和蒸気中の液滴のサイズ分布が平衡状態の分布則で近似できるとすれば臨界核の密度は

$$(q_{r^*})_{\text{eq}} = q_1 \exp(-\Delta G^* / kT)$$

q_1 は単一分子の密度。このような準平衡近似の核生成頻度 J_e は臨界核にさらに分子が1個くみこまれる頻度 $4\pi r^{*2}(p/\sqrt{2\pi mkT})$ と $(q_{r^*})_{eq}$ の積となる。

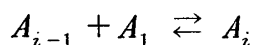
$$J_e = 4\pi r^{*2} \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} q_1 \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (2.15)$$

$\Delta\mu$ が小さいと ΔG^* が大きすぎて J_e は観測にかからない程小さいが、 $\Delta\mu$ が大きくなるにつれ ΔG^* が小さくなり、臨界値 $(\Delta\mu)_c$ を越えると J は急激に大きくなる (Fig. 8)。

実際には、 $q_{r^*} < (q_{r^*})_{eq}$ であり、また $r \geq r^*$ となっても崩壊するものがあるので、 J_e は実際の J の overestimation である。この点を改良したのが、次の理論である。

b) Becker and Döring (1935)^{8),9)}

反応式



A_1 : monomer の密度

A_i : i monomers からできた cluster の密度

の steady state における核生成頻度を求める。

$$J_s = z \cdot J_e \quad (z < 1) \quad (2.16)$$

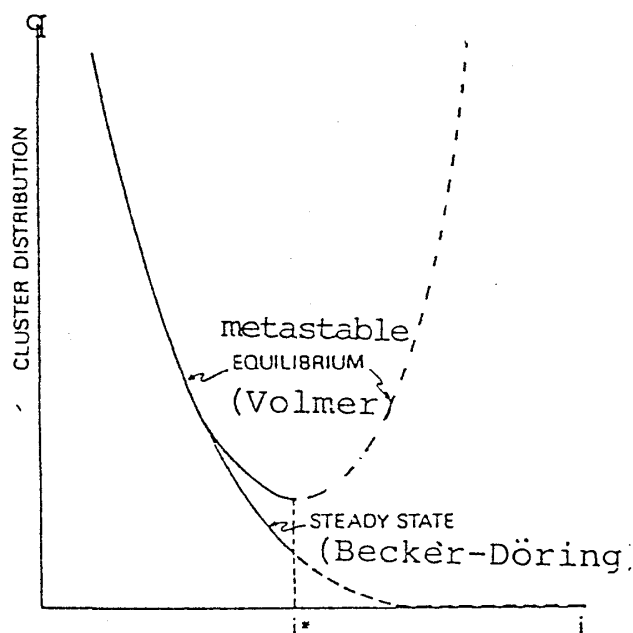


Fig. 7

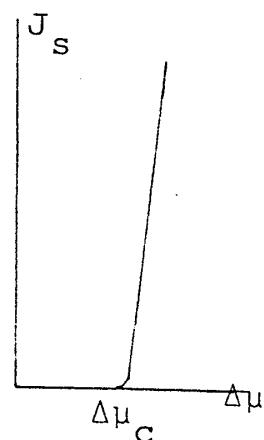


Fig. 8

Table 2) 過飽和水蒸気からの核生成についての McDonald の計算^{10),6)}

S	2	3	4	5	6	7	8
i^*	695	174	87	55	40	31	26
$q(i^*)_{\text{eq}} \text{ cm}^{-3}$	3×10^{-89}	2×10^{-23}	2×10^{-9}	2×10^{-2}	1×10^2	4×10^4	2×10^6
$J_s \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	4×10^{-82}	4×10^{-18}	5×10^{-2}	6×10^5	4×10^9	2×10^{12}	1×10^{14}

待ち時間 $\tau_w = 1/J_s$ は, 過飽和比 $S = p/p_\infty = 3$ では $\sim 10^{17} \text{ sec}$, $S = 4$ では $\sim 20 \text{ sec}$ と大きく変わっている。

c) J. Lothe and G. M. Pound¹²⁾

Becker-Döring らによる古典的な理論式から計算される定常状態の核生成頻度 J_s (Table 2) は Wilson の霧箱などの実験とも, 大変良く合うと思われていたが, これは全くの偶然であった。あるサイズの核の自由エネルギーを計算する際に, 核の並進, 回転の自由度を正しく考慮した Lothe-Pound による核生成頻度 J^{LP} は

$$J^{\text{LP}} = 10^{17} J_s ! \quad (2.17)$$

となる¹²⁾。それでは, 何故 10^{17} もの違いにもかかわらず J_s は実験と合ったのだろうか? 一つの説明は, 核のサイズが小さいと, 表面張力 r が大きくなり, (2.4) の ΔG^* が大きくなる, というものである⁶⁾。この問題については西岡のくわしい解説⁶⁾がある。

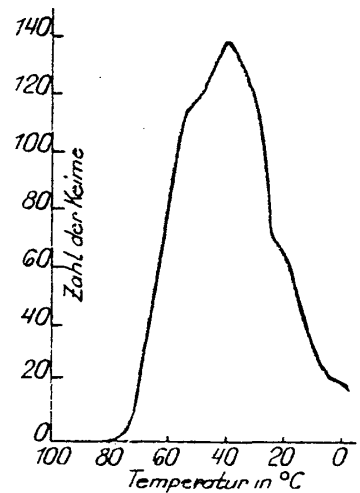
d) Nucleation in supercooled melt

融点 $T_m = 129^\circ\text{C}$ の Piperin ($\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$) を用いた Tammann (1903)¹¹⁾ の実験は次のようなものである。

- 1) 温度を $129^\circ\text{C} + 6^\circ\text{C}$ にして, 融液を作る。
- 2) T_m 以下の温度の熱浴に 10 分間つける。
- 3) 100°C の熱浴に 4 分間つけた後, 核の数をかぞえる。

2) で, nucleation が起こる。3) では nucleation は起きないが, 2) でできた核が成長して, 目で見えるようになる。結果を Fig. 9 に示した。

Fig. 9 で, 過冷却度が大きい場合に, J が下がっ



Abhängigkeit der Keimzahl von der Temperatur in unterkühlten Schmelzen (Tammann).

Fig. 9

てしまうのは、温度の低下により融液の粘性が大きくなり、 $r = r^*$ の核が成長する確率が下がってしまうためである。これは蒸気相からの核生成にはない特徴である (c. f. Fig. 8)。

2.3. Ostwald's step rule^{13),14)}

0°C以下の過飽和水蒸気中での核生成の場合、bulk としての化学ポテンシャルは水滴よりも氷（結晶）が有利であるにもかかわらず、まず最初に準安定相である過冷却水滴が現われ、それが安定な氷の結晶へと転移することが知られている。オストワルドは、水以外の物質についても、このような核生成の段階則が普遍的に成り立つと主張した。しかしながら実際には過冷却度 ΔT が大きくなると、この段階則は破れて、蒸気相から直接氷の核が現われる。これは、水滴の表面エネルギーの不利 r_w が氷の結晶の表面エネルギーの不利 r_{ice} よりも小さい、ということから説明できる。

$$\mu_v > \mu_w > \mu_{ice} \quad (2.18)$$

$$r_w < r_{ice} \quad (2.19)$$

$$\Delta G^* \propto \frac{r^3}{\Delta \mu^2} \quad (2.20)$$

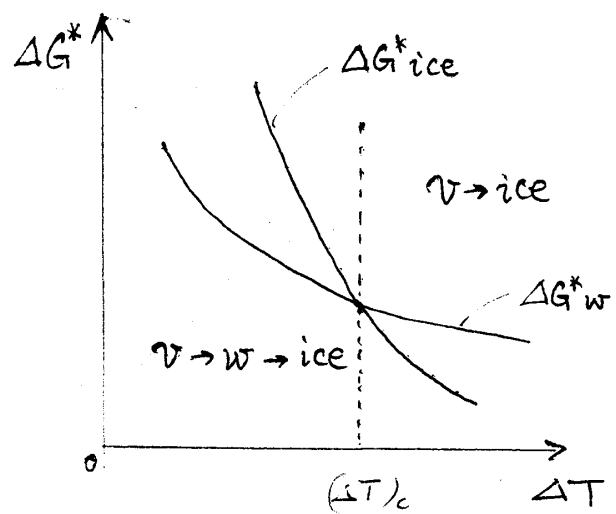


Fig. 10

Fig. 10のように、 ΔT が小さい所では、一度水になった方が得であることがわかる。今は結晶と液体の競争であった^{13),14)}が、hexagonal な氷と diamond 構造の氷といった2種類の結晶構造の競合⁷³⁾や、星間塵の生成の際のアモルファスと結晶の競合い⁷⁴⁾という現象もある。

2.4. Bubble nucleation in liquid

例えば、湯を沸かして、沸騰が起こるというような、液体の中に気泡が出来る過程を考えよう。

$$\text{bubble 中の実際の蒸気圧: } p = p_0 + \frac{2r}{r} \quad (2.21)$$

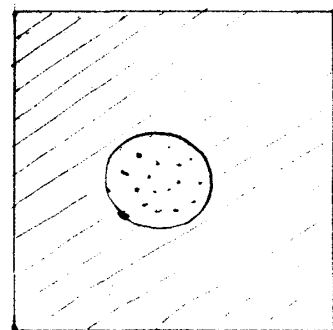


Fig. 11

$$p_0 = 1 \text{ atm}$$

水の平衡蒸気圧：

$$p_r = p_\infty \exp(-2r v_e / k T r) \quad (2.22)$$

p_∞ : bulk の水の平衡蒸気圧

$T = 100^\circ\text{C}$ では, p と p_r の交点がなく, 常に実際の圧力の方が平衡蒸気圧よりも高く, 泡の中の蒸気分子は凝縮してしまい, bubble の nucleation は起こらない。ところがやかんの底のように, $T > 100^\circ\text{C}$ の overheating では, $p_\infty(T) > 1 \text{ atm}$ となり, $p < p_r$ の領域 ($r > r^*$) で蒸発が起こり, bubble が成長する。

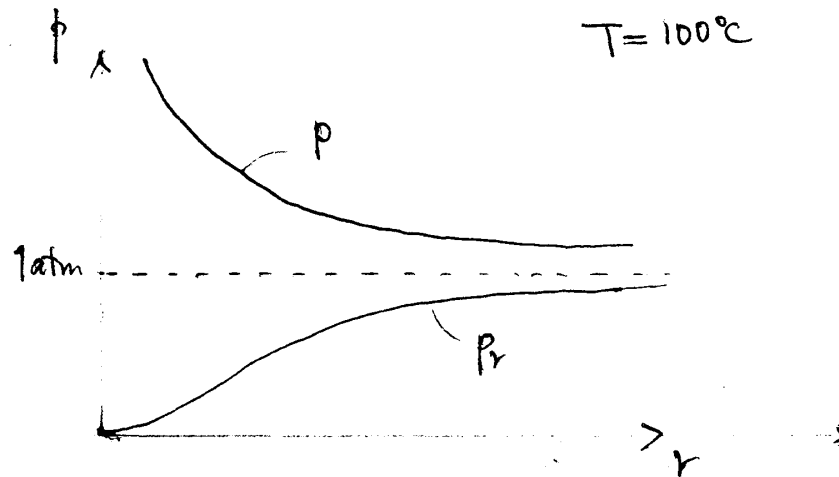


Fig. 12(a)

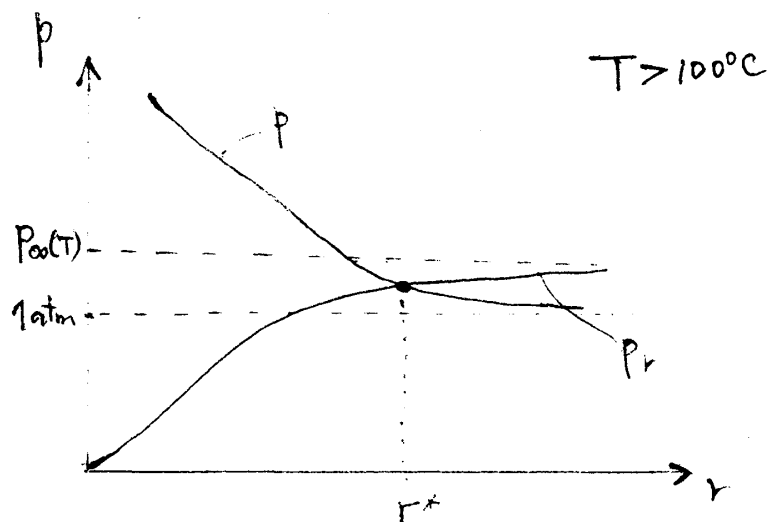


Fig. 12(b)

2.5. Heterogeneous nucleation

今までは、一様な環境相における homogeneous な nucleation を考えてきたが、異物のまわりに核が出来るような、heterogeneous な nucleation を考えよう。この時、

$$J^{\text{het}} > J^{\text{hom}} \quad (2.23)$$

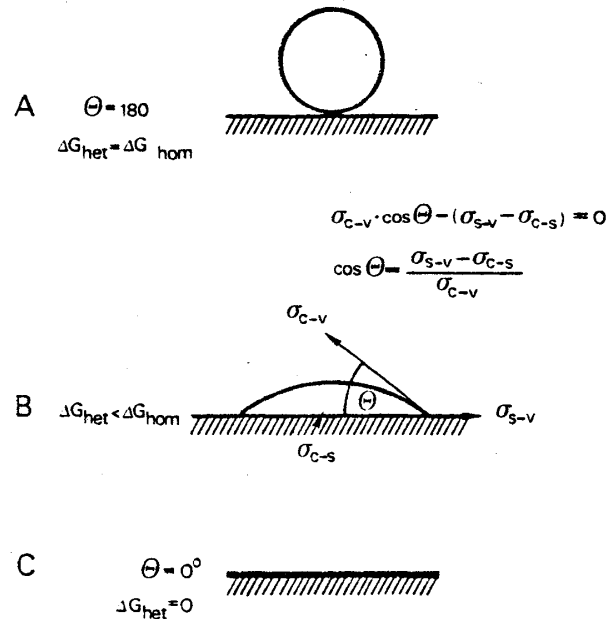
である。この理由は、大ざっぱに、3つある。

- 1) Wilson の霧箱のように、ion のまわりに、液滴が出来るような場合には、電荷の分極によって ΔG^* が下がるため J が増加する。
- 2) 例えば、水蒸気の場合。親水性異物の半径が臨界核 r^* よりも大きいような場合、 ΔG^* の山は初めから越えていることになり、労せずして、成長が始まる。
- 3) Fig. 13 のように、下地がある場合。^{28), 77)} 下地との接触角を θ とすると、

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \phi(\theta) \Delta G_{\text{hom}} \quad (2.24)$$

$$0 \leq \phi(\theta) \leq 1 \quad (2.25)$$

接触角 θ は下地のぬれやすさで決まる。



Dependence of the shape of a spherical nucleus and of the free-energy change for heterogeneous nucleation ΔG_{het} , on the specific surface energies or the contact angle θ . after Kaldis⁷⁸⁾

Fig. 13 (a)

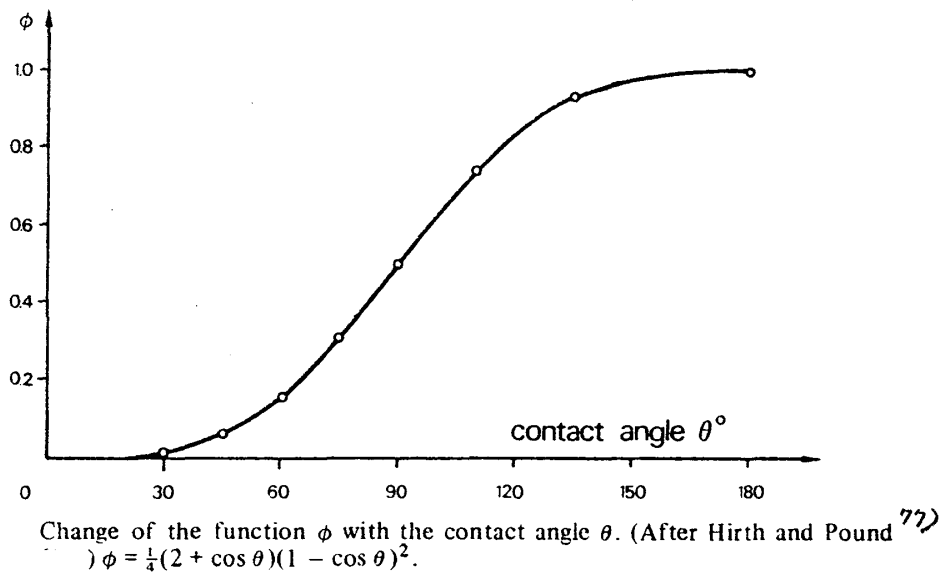


Fig. 13(b)

§ 3. Interface Growth Kinetics

界面で結晶相に分子が組み込まれる過程を考えよう。

3.1. Maximum growth rate and condensation coefficient

雪の場合を例にとって、具体的な数値をあげながら説明しよう。

$T = -15^\circ\text{C}$, $p = p_W$ (水飽和) における成長を考える。(雲の中では、過冷却水が浮遊していると考えてよい) 単位面積、単位時間当りに入射してくる分子数 j_{imp} は気体分子運動論から、

$$j_{\text{imp}} = p / \sqrt{2\pi m k T} \quad [\text{個}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}] \quad (3.1)$$

氷との平衡状態では、 $p = p_I = 1.24 \text{ Torr}$ (1 Torr = 1 mmHg), 結晶から出ていく分子数を j_{out} とするとき

$$(j_{\text{imp}})_{\text{eq}} = (j_{\text{out}})_{\text{eq}} = \frac{p_I}{\sqrt{2\pi m k T}} = 6.19 \times 10^{20} \quad [\text{個}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}] \quad (3.2)$$

となり、成長速度 $R = 0$ であるが、

水飽和では $p = p_W = 1.44 \text{ Torr}$

$$j_{\text{imp}} = 7.18 \times 10^{20} \quad [\text{個}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}]$$

出ていく方は、温度を決めると決まってしまう

$$j_{\text{out}} \simeq (j_{\text{out}})_{\text{eq}}$$

となる。すべての入射分子が結晶表面でただちに結晶相にくみこまれる時、結晶相の分子の増加率は最大値を示す。

$$\begin{aligned} \left(\frac{dN_c}{dt} \right)_{\text{max}} &= j_{\text{imp}} - j_{\text{out}} = (p - p_I) / \sqrt{2\pi m k T} \\ &\simeq 1 \times 10^{20} \quad [\text{個}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}] \end{aligned} \quad (3.3)$$

これを、結晶相の厚みの増し高に変換して、成長速度の最大値を与える、Hertz-Knudsenの式を得る。

$$R_{\text{max}} = v_c \left(\frac{dN_c}{dt} \right)_{\text{max}} = \frac{v_c (p - p_I)}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (3.4)$$

v_c : 結晶の分子1個の体積

水飽和の条件下では

$$\begin{aligned} R_{\text{max}} &\simeq 3 \times 10^{-3} \text{ cm/sec} \\ &\simeq 6.7 \times 10^4 \text{ 分子層/sec} \end{aligned}$$

しかし実際の雪の結晶では、底面 ($\{0001\}$ 面) はほとんど成長しない。

$$R = \alpha R_{\text{max}} \quad (3.5)$$

$0 \leq \alpha \leq 1$: 凝縮係数 (表面構造に依存)

底面が成長しない ($\alpha(0001) \simeq 0$) ことは、どのように理解できるであろうか。これをミクロに考えてみよう。今、着目する結晶面が分子的尺度で見ても smooth であるとする、環境相からやってきた分子は、表面に吸着し、表面を拡散した後、再蒸発する。

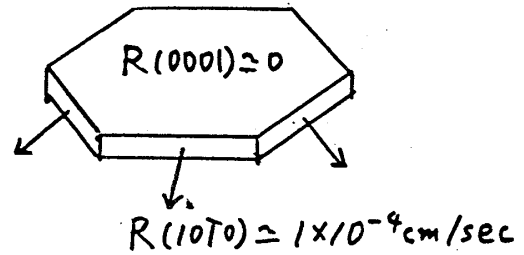


Fig. 14 $\alpha(0001) \simeq 0$,
 $\alpha(10\bar{1}0) \simeq 10^{-1}$

$$\text{表面滞在時間: } \tau = \frac{1}{\nu} \exp(E_a / k T) \simeq 10^{-8} \text{ sec} \quad (3.6)$$

$$\text{表面拡散係数: } D_s = a^2 \nu \exp(-E_d / k T) \simeq a^2 \nu \quad (3.7)$$

$$\text{表面拡散距離: } x_s = \sqrt{D_s \tau} \simeq 10^2 a \quad (3.8)$$

ν : 表面での分子の振動数

a : 格子定数

E_a : 吸着エネルギー

E_d : 表面拡散の活性化エネルギー

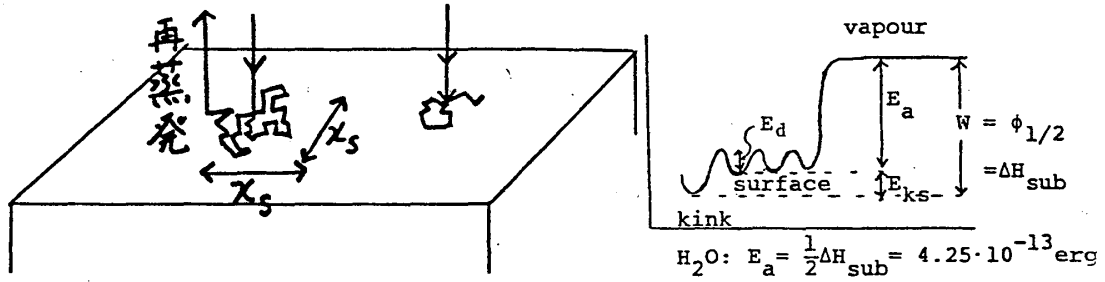


Fig. 15

この時, smooth surface 上の吸着分子密度 n は

$$\frac{dn}{dt} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} - \frac{n}{\tau} \quad (3.9)$$

に従い, $t > \tau$ においては,

$$n_{\text{sat}} = \tau \cdot \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (3.10)$$

-15 °C 水飽和 ($p = p_W$); $\sigma = (p_W - p_I)/p_I = 0.16$ では

$$n_{\text{sat}} \simeq 7 \times 10^{12} \text{ 個/cm}^2$$

即ち, 吸着分子数は n_{sat} に達するが, 結晶に組み込まれる分子数 $\frac{dN_c}{dt} = 0$ である。したがって $\alpha(0001) = 0$ なのである。

Wilson-Frenken equation

melt growth では,

$$R_{\text{max}} = \frac{a \nu \exp(-E_d/kT) L}{kT \cdot T_m} \Delta T \quad (3.11)$$

L : 潜熱, E_d : 融液中の拡散の活性化エネルギー

$$\therefore \mu_m - \mu_c = (h_m - h_c) - T(S_m - S_c)$$

$$\begin{aligned} &= L - T \cdot \Delta S_m \\ &= L - T \cdot \left(\frac{L}{T_m} \right) \\ &= L \left(\frac{T_m - T}{T_m} \right) \\ &= \frac{L \Delta T}{T_m} \end{aligned}$$

solution growth では,

$$R_{\max} = \nu_{\text{c}} \ell N_{\text{e}} \exp(-\Delta G_{\text{desolv}}/kT) \sigma \quad (3.12)$$

 ΔG_{desolv} : 脱溶媒和の活性化自由エネルギー, N_e : 溶質の平衡濃度,

σ : 過飽和度 $((N - N_e)/N_e)$,

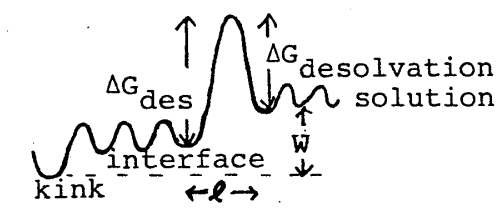
 l : 溶質が界面にとびこむ際のジャンプ距離。

Fig. 16

3.2. Kink site (half crystal site)^{15),16)}

吸着分子が結晶相に組み込まれる場所は、どこだろうか？ N 個の分子 ($N \gg 1$) が凝縮して結晶を作ったとすると、1 分子当りのエネルギー利得は、

$$\frac{4E}{N} = \frac{1}{2} \sum \phi_i n_i \quad (3.13)$$

ϕ_i : i -th nearest neighbor との結合のエネルギー

n_i : i -th nearest neighbor の分子数

Table. 3

Lattice type	n_1	n_2	n_3	$\phi_{1/2}$
simple cubic	6	12	8	3/6/4
fcc	12	6	24	6/3/12
bcc	8	6	12	4/3/6
hcp	8	6	2	4/3/1
diamond	4	12	12	2/6/7 or 5
hexagonal	4	12	1	2/6/1 or 0

1 分子が表面上の格子点に位置した時に, $\frac{1}{2} \sum \phi_i n_i$ だけ energy gain があれば, その分子は結晶相に組み込まれたとみなせる。結晶表面上の 1 分子層の厚みの段差 (step) 上にある kink と呼ばれる折れ曲がりの場所 (Fig. 17 (a)) がこのような位置になっている。そこに位置する原子の結合エネルギーは, ちょうど結晶内部の格子点上の原子の結合エネルギー $\sum \phi_i n_i$ の半分なのでキंक位置は, 半結晶位置 (half crystal position) とも呼ばれる。

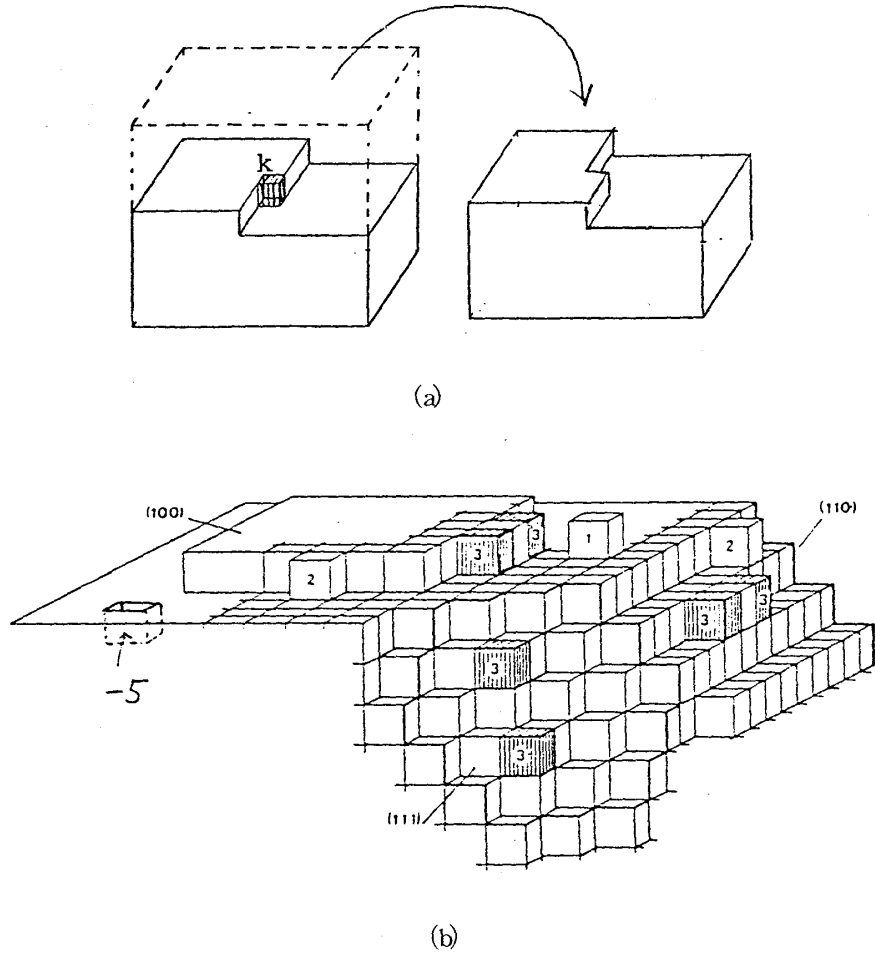


Fig. 17 Kink; 分子がどの site に入るかで, energy gain が違う。kink 位置に分子が 1 個くみこまれるたびに系のエネルギーが $\frac{1}{2} \sum \phi_i n_i$ ずつ下がる, という過程のくりかえしで smooth な低指数面は成長する。

3.3. Step velocity¹⁷⁾

ステップを真中にはさむ幅 $2x_s$ の領域に入射した分子は滞在時間 τ 以内に step まで表面拡散して行き, キンク位置で結晶相にくみこまれる。したがって, step の移動速度は

$$v = a^2 \frac{p - p_e}{\sqrt{2\pi m k T}} \cdot 2x_s \quad (3.14)$$

p_e : 結晶の平衡蒸気圧

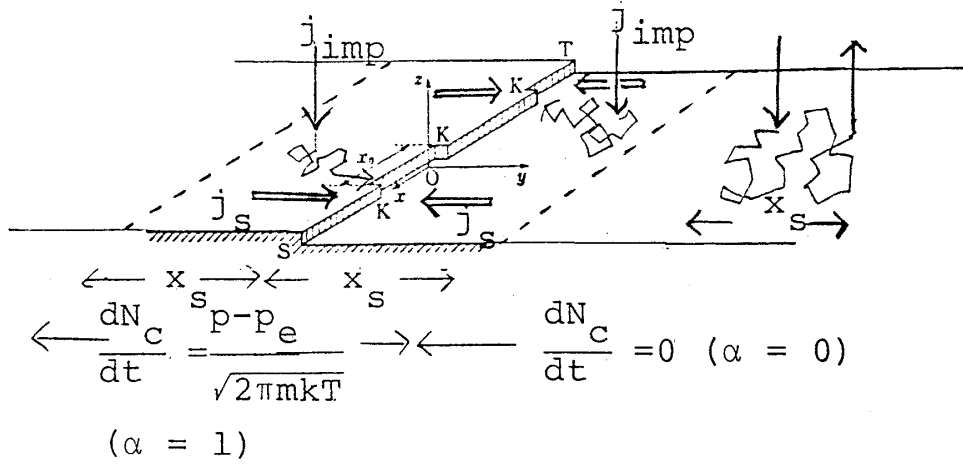


Fig. 18

Catchment area $2x_s$ の重なりを考慮した一般の場合には, (step が密の場合)

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_s = j_v \quad (3.15)$$

$$j_v = j_{\text{imp}} - \frac{n(\vec{r})}{\tau} = \frac{n(\infty) - n(\vec{r})}{\tau} \quad (3.16)$$

$$j_s = -D_s \text{grad } n(\vec{r}) \quad (3.17)$$

の steady state solution を求めればよい。 n は表面の吸着分子密度である。

a) Isolated straight step

$$v_\infty = \frac{2x_s(p-p_e)}{n_0\sqrt{2\pi mkT}} \quad (3.18)$$

$n_0 = 1/a^2$: 面密度 $\Rightarrow$ (3.18) は (3.14) と一致。

b) Parallel sequence of steps

$$v^s = v_\infty \tanh(\lambda/2x_s) = \begin{cases} v_\infty & (\lambda \gg 2x_s) \\ v_\infty \frac{\lambda}{2x_s} & (\lambda \ll 2x_s) \end{cases} \quad (3.19)$$

c) Isolated curved step

$$v_\rho = v_\infty \left(1 - \frac{\rho^*}{\rho}\right) \quad (3.20)$$

ρ^* : 2次元核の臨界半径

d) A sequence of concentric circles

$$v_{\rho}^s = v_{\rho} \tanh(\lambda/2x_s) \quad (3.21)$$

3.4. Lateral Growth (layer growth) 沿面成長

分子的尺度で見て凹凸のない smooth な結晶表面（一般に低指数面）はその面上の step の面に沿っての前進によって，面に垂直方向に成長する。このような成長様式は沿面成長 (lateral growth) とか層成長 (layer growth) と呼ばれる。

Step source は何だろうか。

- 1) 2 dim. nucleus
- 2) screw dislocation

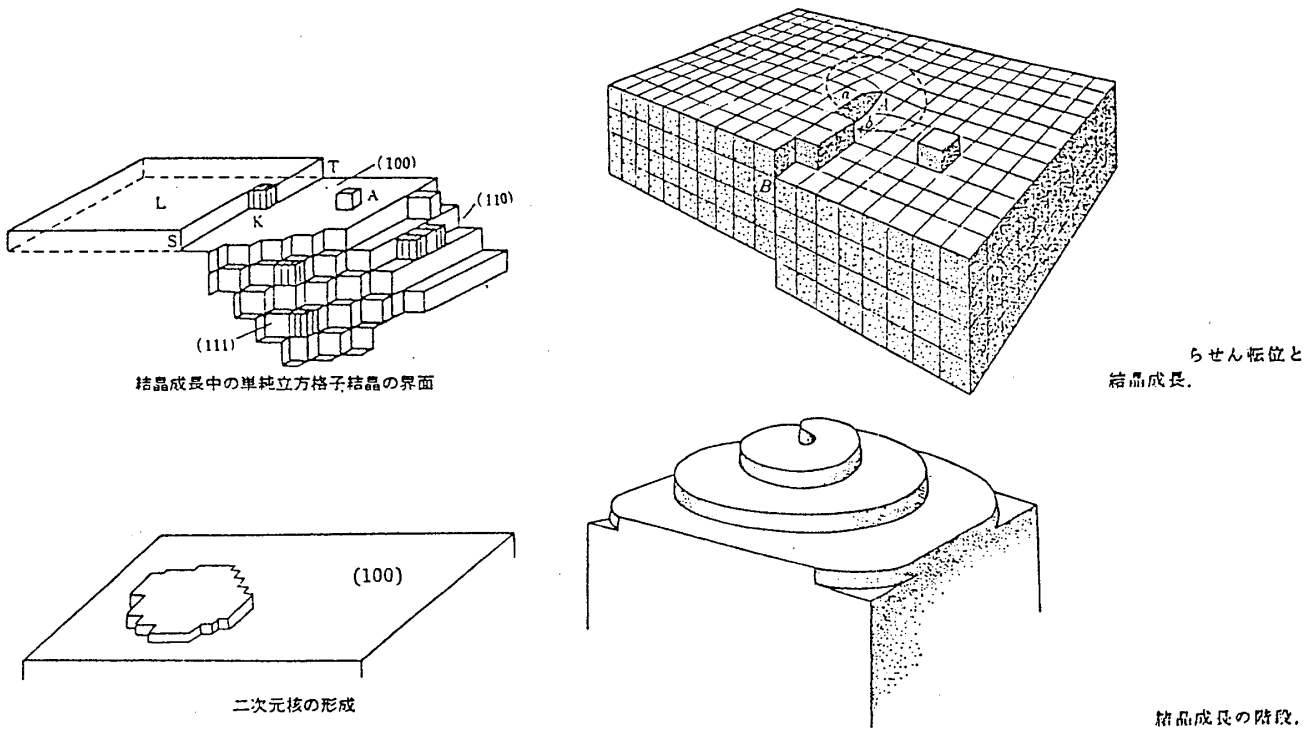


Fig. 19

3.4.1. 2 dim. nucleation growth ^{8),28),18)~22)}

前に見たように,

$$\Delta G^* = \pi \kappa^2 f_0 / \Delta \mu \quad (3.22)$$

$$r^* = \kappa f_0 / \Delta \mu \quad (3.23)$$

$$J_s = z f^* n_1 \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (3.24)$$

κ : edge free energy

f_0 : occupation area on a molecule

この時、最初の核が出来るまでの待ち時間

$$\tau_w \simeq 1/J_s A \quad (3.25)$$

と、単一層が完成するために必要な時間

$$\tau_c \simeq \sqrt{A}/v \quad (3.26)$$

の2つの時間の大小関係により、2つの場合に分けられる。 A は着目した結晶の表面積。

a) $\tau_w \gg \tau_c$ の場合 (mononuclear growth)^{7),18),8)}

2次元核が1個生成されると、それはすばやく全面に拡がってしまい結晶表面は a だけ厚化する。単一核様式の成長速度は

$$R = \frac{a}{\tau_w} = a J_s \cdot A \quad (3.27)$$

b) $\tau_w \ll \tau_c$ の場合 (Multinuclear growth)^{*19)~22)}

多数の2次元核の拡張と、先の時刻にできて大きな占有面積を持つ核の上のあらたな核生成によって結晶成長が進行する。このような多核様式の成長速度は

$$R = a v^{2/3} J_s^{1/3} \quad (3.28)$$

$$\therefore \int_0^\tau J_s \cdot \pi(vt)^2 dt = 1$$

$$\frac{\pi J v^2}{3} \tau^3 = 1$$

$$\tau = \left(\frac{3}{\pi J v^2} \right)^{1/3}$$

$$R \simeq \frac{a}{\tau}$$

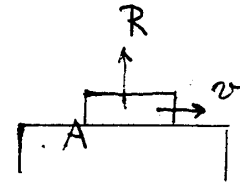


Fig. 20

* 実際の観測では、 J の $\Delta\mu$ による立ち上がりが大きいため、b)の場合のみが観測される。

結晶表面上の2次元核生成をおこさせるのに必要な臨界過飽和度 σ_c は一様な空間での homogeneous nucleation の臨界過飽和度よりも小さいが、それでも vapour growth の場合 10% (solution growth では数%) を必要とする。ところが vapour growth の実験では σ_c が数% でも成長する例がある。それは、2次元核以外にステップの供給源があることを意味している。すなわち、Frank によって提唱されたラセン転位による spiral growth が起きているのである。

3.4.2. Spiral Growth, ラセン転位によるうず巻成長 (Frank (1949)^{23),1)})

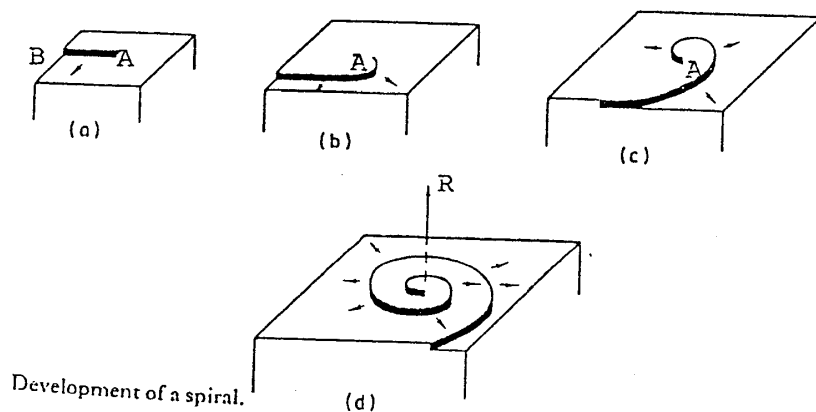


Fig. 21

Fig. 21 において、A 点は固定されていて、A 点に近いものほど角速度が大きくて、うず巻きが発展していくが、あまり曲率半径が小さくなりすぎると、Gibbs-Thomson の効果によって step の前進速度が遅くなって、定常状態となる。これが、実は、アルキメデスらせんであることを示そう。

固定点 A を原点とする極座標 (r, θ) をとり、スパイラルの方程式を $\theta(r)$ とすると、 r という場所の曲率半径は

$$\rho(r) = (1 + r^2 \theta'^2)^{1/2} / (2\theta' + r^2 \theta'^3 + r\theta'') \quad (3.29)$$

曲率半径 $\rho(r)$ を持ったステップの前進速度は (3.20) 式で表わされるから、スパイラル上の r

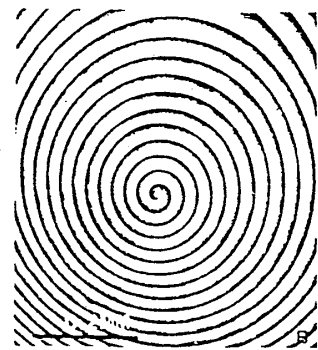


Fig. 22 (0001) surface of SiC
(Sunagawa et al(1977)²⁴⁾)

点における法線方向の前進速度は

$$v(r) = v_{\infty} (1 - \rho^*/\rho) \quad (3.30)$$

一方、定常状態のスパイラルの回転の角速度を ω とすると、

$$v(r) = \omega r (1 + r^2 \theta'^2)^{-1/2} \quad (3.31)$$

(3.29), (3.30), (3.31) から $r = r(\theta)$ を求めればよい。この解は近似的に、

$$r = 2\rho^* \theta \quad (3.32)$$

$$\begin{aligned} \rho^* &= \kappa f_0 / kT \ln(p/p_e) \\ &\simeq \kappa f_0 / kT \sigma \end{aligned} \quad (3.33)$$

step 間隔は、

$$\lambda = 4\pi\rho^*$$

であるから、過飽和度 σ を上げれば、step 間隔 λ は小さくなる。

成長速度 R は、

$$\begin{aligned} R &= \frac{a}{\lambda/v} \\ &= a v \exp(-W/kT) \frac{\sigma^2}{\sigma_1} \tanh \frac{\sigma_1}{\sigma} \\ &\propto \begin{cases} \sigma^2 & (\sigma \ll \sigma_1) \quad (\lambda \gg 2x_s) \\ \sigma & (\sigma \gg \sigma_1) \quad (\lambda \ll 2x_s) \end{cases} \end{aligned} \quad (3.34)$$

但し、

$$\sigma_1 = \frac{\lambda}{2x_s} \sigma = \frac{2\pi f_0 \kappa}{kT x_s} \quad (3.35)$$

σ_1 は物質によって決まる。

今、求めた R の表式を、凝縮係数 α を含んだ形にして、Hertz-Knudsen の式と比較しよ

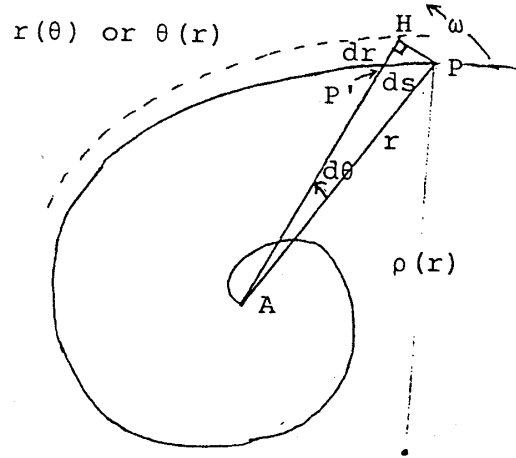


Fig. 23

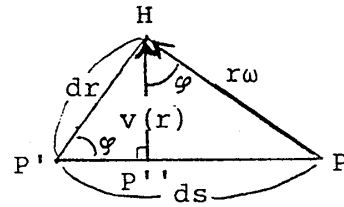


Fig. 24

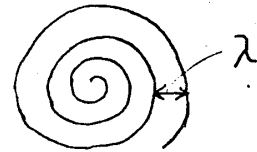


Fig. 25

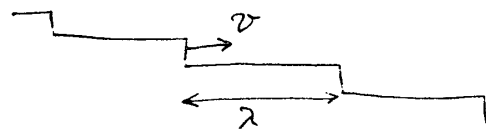


Fig. 26

う。平衡状態では,

$$\frac{p_e}{\sqrt{2\pi m k T}} = \frac{n_e}{\tau} \quad (3.36)$$

$$\tau = \nu^{-1} \exp(E_a/kT) \quad (3.37)$$

$$n_e = n_0 \exp(-E_{KS}/kT) \quad (3.38)$$

n_0 : 面密度

$$\frac{p_e}{\sqrt{2\pi m k T}} = \frac{n_e}{\tau} = n_0 \nu \exp(-W/kT) \quad (3.39)$$

これを (3.34) に代入すると,

$$R = \alpha \frac{v_e(p-p_e)}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (3.40)$$

$$\alpha = \frac{\sigma}{\sigma_1} \tanh \frac{\sigma_1}{\sigma} = \begin{cases} \sigma/\sigma_1 & \sigma \ll \sigma_1 (\lambda \gg 2x_s) \\ 1 & \sigma \gg \sigma_1 (\lambda \ll 2x_s) \end{cases}$$

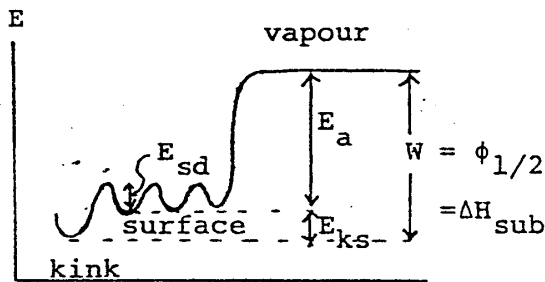


Fig. 27

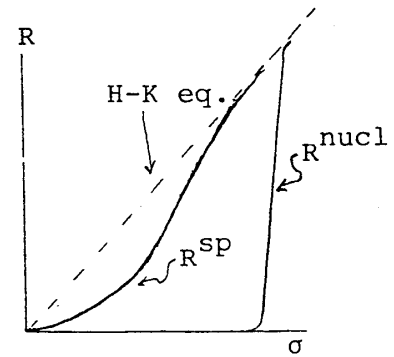


Fig. 28

3.4.3. 実験との比較

これまで、沿面成長を考えてきたが、その際、暗黙の内に、考えている面が分子的尺度で見えて平らであり、せいぜい Screw dislocation がある程度であると仮定してきた。その際、重要であったのは、

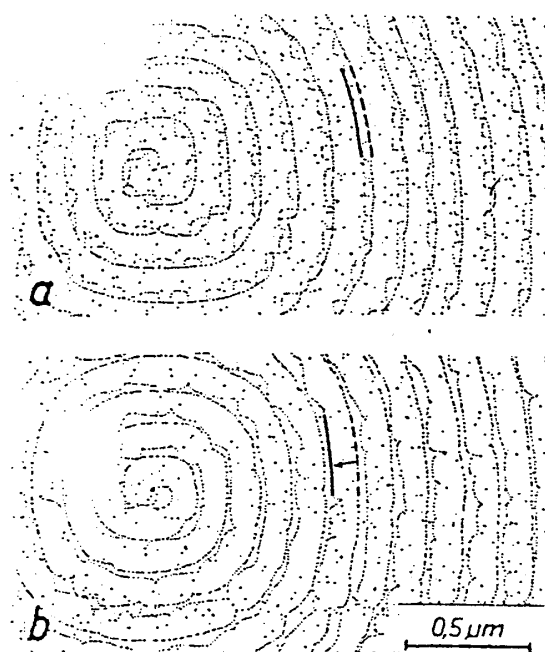
1. 表面拡散 (surface diffusion)
2. step generation

であった。まず、step 間隔が小さくなったとき、step 同志の相互作用の効果が本当に $\tanh \frac{\lambda}{2x_s}$ になるかどうか見ていこう。

- a) step velocity (Bethge の実験)²⁵⁾

- 1) 岩塩を劈開し、2つの面を用意する。
- 2) これを真空中で蒸発させる。(clean な(100), 決まった surface pattern を作る)
- 3) 2つの面を向かいあわせ、それぞれの温度を 330°C と 350°C とする(B, A)。A から蒸発がおこり、B が成長する。この時、平衡蒸気圧はAの温度に依存。
- 4) Au を蒸着させて、stepの位置を決める。(これを、時間間隔をおいて、2回行なう。

結果: Fig. 29 の点線が実線へ移る。step velocity を step 間隔に対して plot すると Fig. 30 のようになり、tanh 的であることがわかる。ただ、理論と違うのは、ステップ同志の相互作用のはじまるステップ間隔 $\lambda \simeq 2x_s$ が σ によって異なる点である。これは、 σ が大きくなると、吸着分子同志の衝突によって D_s が下がるから、 $x_s = \sqrt{D_s \tau}$ が小さくなるためと考えられる。しかし、tanh が出たということは surface diffusion による理論を支持していると考えられる。もう少し、手のこんだ実験もある²⁶⁾



Re-growth of spirals produced by evaporation (400°C , 15 min). Growth time (a) 7.5 min, (b) 15 min. $T = 330^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 337\%$.

Fig. 29

- 1) 岩塩を劈開、(step 間隔は様々)。成長は両側のstep間隔に依存し、複雑な相互作用をする。

- 2) 片側のみに Au を蒸着し、残った方は、240秒後に蒸着する。

途中の実線は simulation の結果であるが、これとうまく一致していることがわかる。これは非常にき

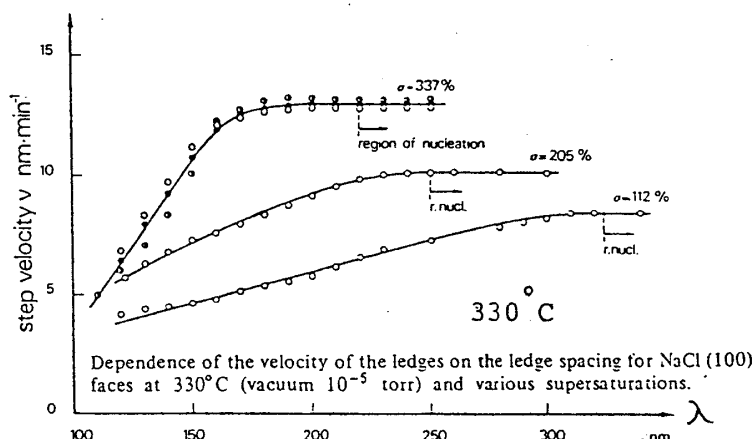


Fig. 30

れいな実験で, step の高さが mono-layer であるということも確かめている。

b) spiral growth

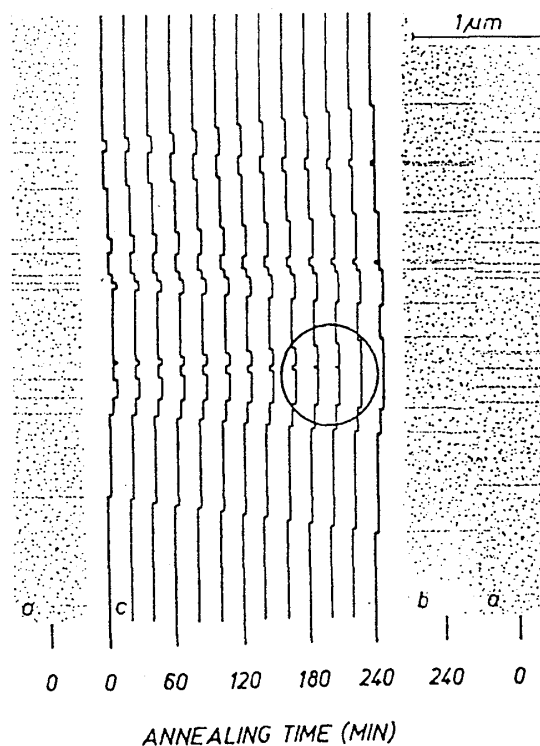
$$\begin{aligned} \sigma \ll \sigma_1 & \quad R \propto \sigma^2 \\ \sigma \gg \sigma_1 & \quad R \propto \sigma \end{aligned}$$

を確かめよう。

Volmer の実験^{27),28)}

Vapour growth of I_2 crystal

Volmer は, Fig. 33 の右図のようにデータを linear scale でプロットし, 蒸気分子の供給源と成長する結晶の温度差, すなわち過飽和度, が臨界値を越えた時に 2 次元核生成による成長が起こっていると解釈した(当時はラセン転位によるスパイラル成長は提唱されていなかった)。他方, ブリストル大学の Moff



Annihilation of interacting monatomic steps within an evaporating finite step train (300°C, 240 min): (a, b) observed experimentally; (c) simulated numerically.

Fig. 31

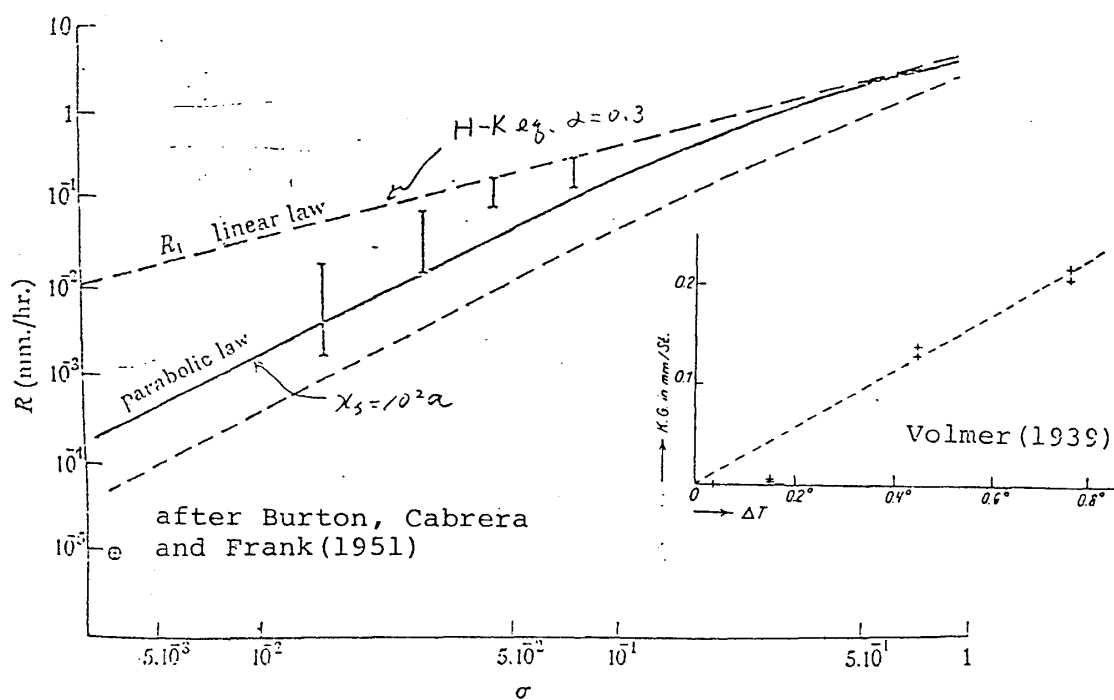
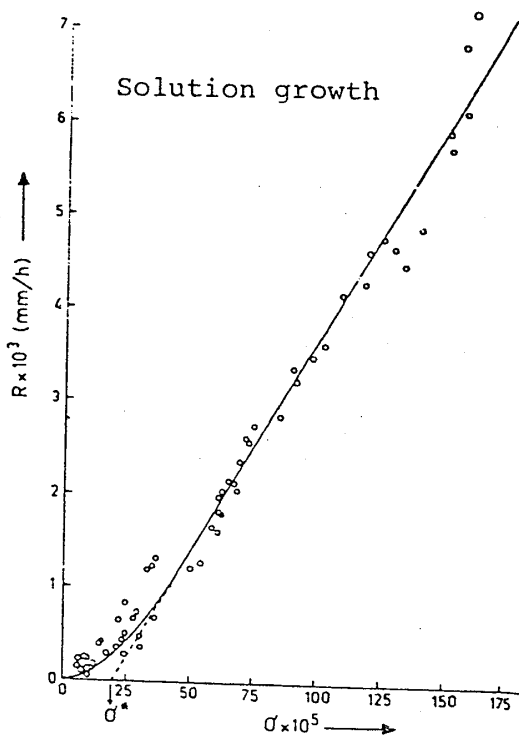


Fig. 32

研究室にいた, Frank, Burton, Cabrera らは, Volmer による教科書²⁸⁾で, 2次元核形成による成長速度を勉強し, その理論とこの実験結果を Burtonが対比させたところ, 驚くべき結果を得た。

$$R_{\text{exp}} \simeq 10^{1000} R^{2\text{dim Nuc}}$$

この途方もない違いから, Frank は即座にラセン転位による spiral growth mechanism を考えついたということである。⁷⁹⁾ Solution growth^{29),30)}では σ_1 が小さいので, σ の小さい解を詳しく吟味する必要がある。



Rate of growth R versus relative supersaturation for sodium chloride^{1,2,3,7,8,9}. A BCF curve

$R = C \frac{\sigma^2}{\sigma_1} \tanh \frac{\sigma_1}{\sigma}$ has been "drawn" through the (R, σ) points measured. It can be seen that for the range $5 \times 10^{-4} \lesssim \sigma \lesssim 15 \times 10^{-4}$ a linear law holds, which upon extrapolation to low σ values cuts the σ -axis in $\sigma^* \approx 2 \times 10^{-4}$, as discussed elsewhere⁹⁾.

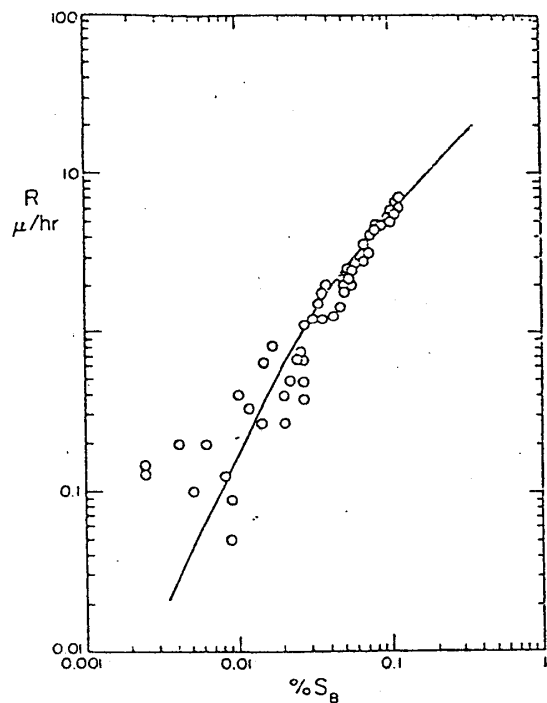


FIGURE 7-3

Kinetics of NaClO_3 (at 40°C) of Bennema

Fig. 33

c) 2dim. nucleation growth

転位を含まない完全結晶の場合には, 2次元核形成による成長がおきる。

七里らの実験²²⁾

NaCl の whisker (完全結晶) を低過飽和度 σ の溶液に入れてやって, 先端と側面の成

長速度を測定した。面積が2ケタもちがう両面の成長速度が同じであることから、この成長は multi nuclear growth である。

$$R \propto J^{1/3}$$

これから、

$$\frac{d(\ln R)}{d(1/\sigma)} = -\frac{1}{3} \left(\frac{\pi \kappa \sqrt{f_0}}{kT} \right)^2$$

左辺を実測し、2次元核の edge energy を推定すると

$$\begin{aligned} \kappa &= 3.4 \times 10^{-15} \text{ erg/ion} \\ &= \frac{1}{35} \kappa_{\text{theory}}^{(\text{vacuum})} \end{aligned}$$

ところで

$$\frac{\text{溶解熱}}{\text{昇華熱}} = \frac{1}{55} \text{ より, } \frac{1}{35} \text{ はそう悪}$$

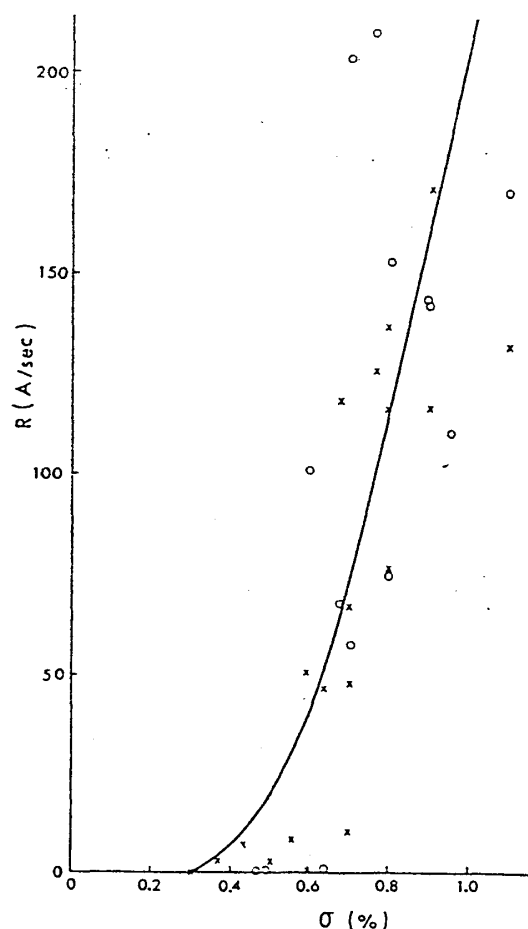
くないと考えられる。

電気メッキの実験³¹⁾

溶液中の銀の完全結晶に、非常に短い時間電流を流したところ、Fig. 35のような、過渡的な振動現象が見られた。

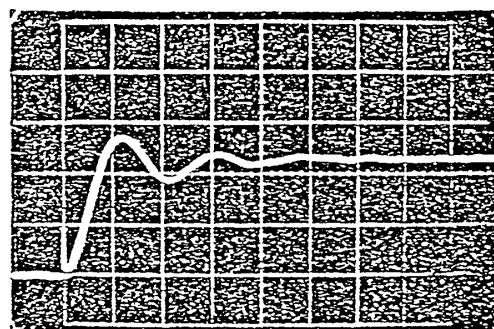
電流は、結晶相に組みこまれた Ag の数の時間変化に比例する。はじめに2次元核生成で電流がたちあがり、次に2次元核のぶつかりあいにより、total なすいこみ場所が減ってきて、電流が減少する。また、しばらくすると

先にできて大きく成長した核の上に2次元核ができ電流は再び立ち上がり、といった振動を



Calculated value of the growth rate (R) is represented by the solid line versus the degree of supersaturation (σ). Experimental data for various samples are also shown by circles (axial direction) and by crosses (lateral direction).

Fig. 34



Experimental current transient recorded at 14 mV. Vertical sensitivity $2 \mu\text{A/div}$. Time base 5 ms/div.

Fig. 35

行った後に定常状態に達する。

3.5. Adhesive growth of a rough surface

面が分子的尺度で見て、荒れている (rough) 場合は、Kink site の密度が高いため、環境相から来た分子はただちに結晶相にくみこまれていく。このような成長様式は付着成長 (adhesive growth) と呼ばれ、その成長速度は $R_{\max}$ とみなして良い。

$$R^{\text{ad}} \simeq R_{\max}$$

荒れの種類

- 1) Geometrical roughness
- 2) Thermal roughing
- 3) Kinetic roughing

3.6. Vapour-Liquid-Solid growth mechanism

- a) Growth of Si whisker (cf § 7)
- b) 雪が 0°C 近くで成長する場合 (cf § 8)

上記の例のような場合には、vapour が直接結晶面に接するのではなく、間に液体層ができることにより、edge free energy κ が、裸の κ に比して、ずっと小さくなり、成長速度が非常に早くなる。⁵²⁾

3.7. Kinetics of melt growth²⁾

melt growth のときには、これまでと違った要素が入ってくる。即ち、結晶化素過程に 2 通りあって、1 つは vapour growth や solution growth と同じ、分子が 1 個 1 個、結晶相に組み込まれる単一原子過程 (atom by atom process) である。例えば、分子が orientation をもつときは、結晶化の際には方向もそろわなければならないから、融解のエントロピーは大きい、

$$\Delta S_{\text{m}} = \Delta S_{\text{p}} + \Delta S_{\text{or}}$$

ΔS_{p} : 位置に関するエントロピーの変化

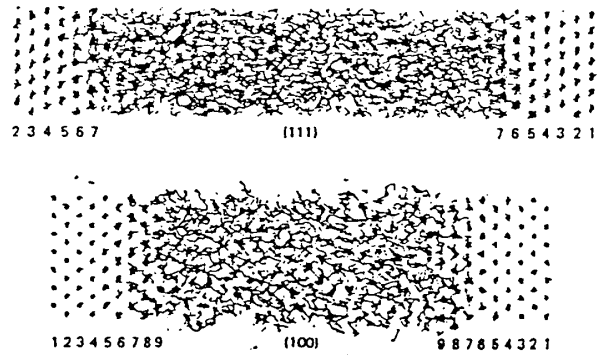
ΔS_{or} : 方向に関するエントロピーの変化

このような場合には、1 個 1 個の分子の配向の秩序化が結晶化の最終段階となるので単一原子過程が重要な過程となる。また固液界面の幅も 1 分子層の厚み程度の sharp なものと考えられる。

他方、金属のように

$$\Delta S_m' = \Delta S_p$$

の場合、単独の分子が1個1個結晶相に組み込まれるのではなく、Fig.36のMolecular Dynamics³²⁾の結果に示されるように diffuse な界面で、原子が互いに相関をもって集団運動を行って結晶化していく過程が重要な素過程となる。



Trajectories of the molecules during the simulation in a slice perpendicular to the interface (x-z plane) for the (a) (111) and (b) (100) systems. Any atom entering the slice, at any time during the simulation, is represented so long as it remains in the slice.

Fig. 36

§ 4. Interface Structure

4.1. Geometrical roughness

表面エネルギーの極表示に対応して、surface は次のように分類される。

- a) singular surface cuspに対応する面
- b) vicinal surface (微斜面) cuspの近く
- c) nonsingular (rough) surface その他の面

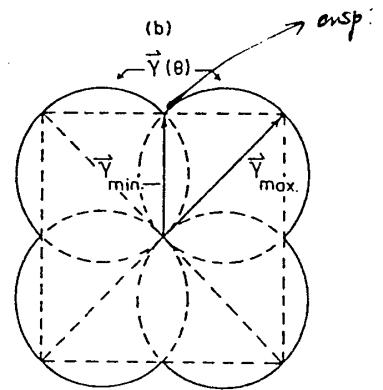


Fig. 37

4.2. Thermal roughening transition^{1),33)}

例えば、simple cubic で(100)面はsingular surface であるが、温度 T を上げるにつれ、Thermal roughening が起こる。roughness の評価をエネルギーの平均値を使って行なう。

$$\langle E_c \rangle = \frac{\sum E_c \exp(-E_c/kT)}{Z(T)} \quad (4.1)$$

E_c : configuration に応じたエネルギー

$Z(T)$: partition function

Ising model in 2dim. lattice.

- a) 2state (1layer model) occupied or not

b) interaction ... nearest neighbour のみ
critical な T_c が存在

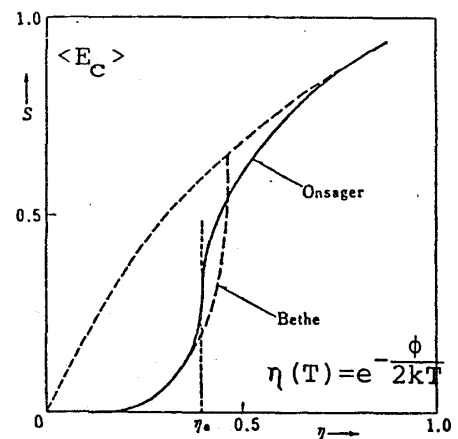
$T < T_c$: smooth

$T > T_c$: rough

結晶面によって, 異なる T_c をもつ。

Many level model では, 厳密解は存在しないが,
Bethe's approximation によると, level 数が増す
につれて, T_c は下がる傾向がある。

Computer simulation by means of Monte
Carlo method ^{34), 35)}



界面の荒さの温度変化 (正方格子)
実線: 厳密解 (Onsager)
太い点線: ベーテ近似解 (Bethe-Cabrera)
細い点線: 相互作用のないキングの場合

Fig. 38

Table 4

Lattice	Surface	T_c
Simple cubic...	(100)	1000 °C
	(110)	400 °C
	(111)	-30 °C
Face-centred cubic...	(111)	1700 °C

$$\phi_1 = 0.2 \text{ eV}, \quad \phi_1 / \phi_2 = 8$$

Fig. 39 で, 温度 ($\alpha = n_c / kT$) が上がると,
growth rate R が $\Delta\mu$ に線型になり, rough su-
rface となっていることがわかる。但し, $\Delta\mu =$
 βkT 。

4.3. Kinetic roughing ³⁶⁾

$\Delta\mu = 0$ で smooth な表面であっても, $\Delta\mu$ が大
きくなると, 2次元核生成がひんぱんにおこるので,
成長中の表面は荒れてみえる。

4.4. Computer simulation by means of Monte Carlo Method

70年代になってから, Monte Carlo 法 ^{36)~41)}

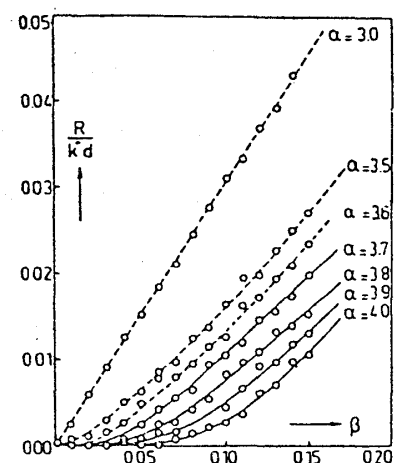
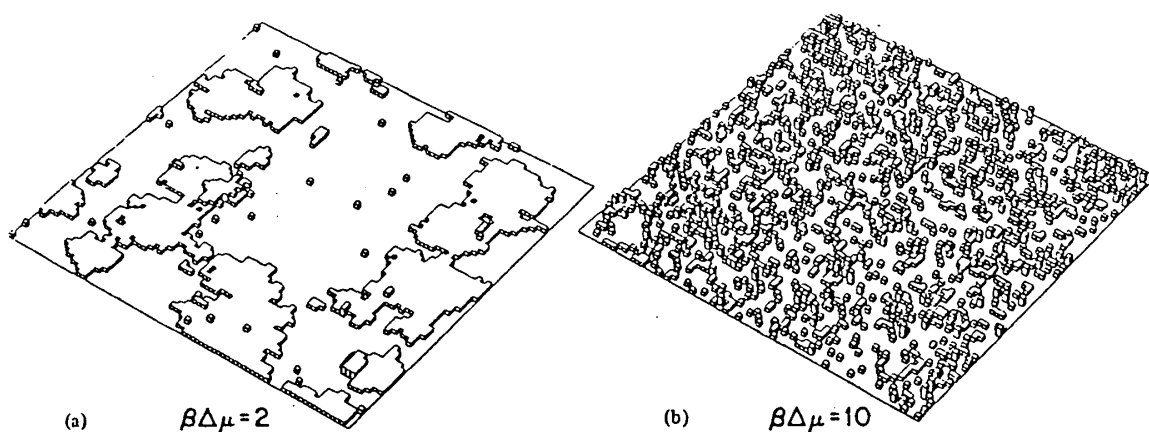


Fig. 39



Typical surfaces generated after deposition of $\frac{1}{4}$ of a monolayer on a flat (001) face. $L/kT = 12$ in both cases, but $\Delta\mu$ is different as indicated in the figure.

Fig. 40

によって様々な研究がなされているが、全ての試みが lattice model に依っている点で不満である。

4.5. 固液界面

先ほど、ふれたように、界面は巾を持ちうるし、格子点から原子が離れて、melt から固体に移るのであるから、格子模型は、かなり問題があるのだが……、

a) Jackson's theory⁴²⁾

この理論は、lattice 2level model をさらに Bragg-Williams 近似している。かなり粗い理論であるが、結果が単純なため実験の整理にしばしば用いられる。

$$\frac{\Delta G}{NkT_E} = \alpha N_A \left(\frac{N-N_A}{N^2} \right) - \ln \left(\frac{N}{N-N_A} \right) - \frac{N_A}{N} \ln \left(\frac{N-N_A}{N_A} \right) \quad (4.2)$$

ν : bulk 結晶内での最近接原子の数

η_1 : 表面内での最近接原子の数

N_A/N : 表面での占有率

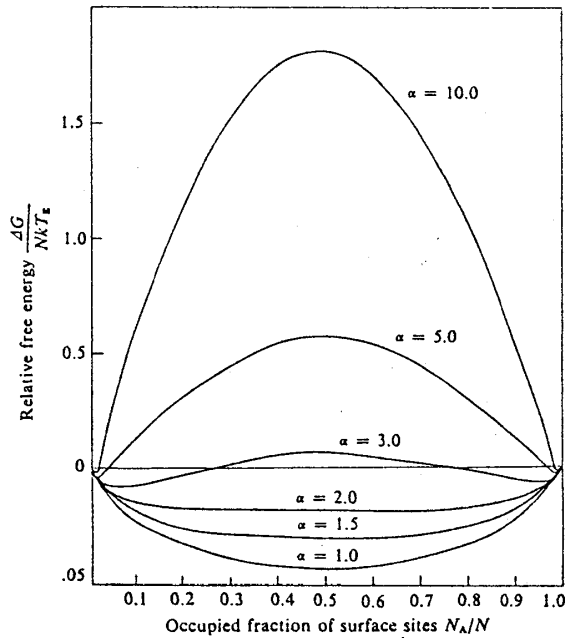
$$\alpha = \left(\frac{\eta_1}{\nu} \right) \frac{L}{kT_e} = \frac{\eta_1}{\nu} \frac{\Delta S_m}{k} \quad (\text{Jackson's parameter}) \quad (4.3)$$

$\alpha > 2$, $N_A/N = 1$ or 0 : smooth

lateral growth ; 異方性大

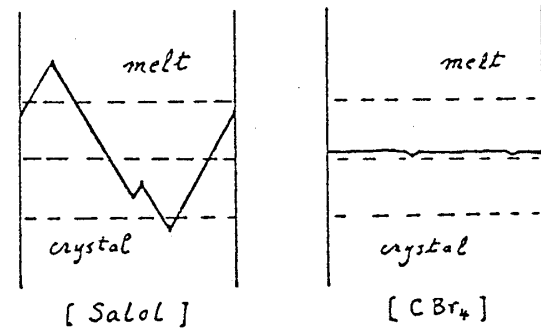
$\alpha \lesssim 2$, $N_A/N = 1/2$: rough

continuous growth ; 異方性小



Equation (3.13). Excess free energy versus monolayer occupation for various values of the parameter α .

Fig. 41



Interface morphology (Jackson)

Fig. 42 点線は等温線

Table 5 Values of L_0/kT_E for some materials. Those marked* are well known to be faceting on at least one orientation

Material	L_0/kT_E	Material	L_0/kT_E
Potassium	0.825	Lead	0.935
Copper	1.14	Silver	1.14
Mercury	1.16	Cadmium	1.22
Zinc	1.26	Aluminium	1.36
Tin	1.64	Gallium*	2.18
Bismuth	2.36	Antimony	2.57
Germanium*	3.15	Silicon*	3.56
Water*	2.62	CBr ₄	1.27 < 2
Cyclohexanol	0.69	Succinonitrile	1.40
Benzil*	6.3	Salol*	7 > 2

b) Cahn's theory⁴³⁾

Spin 系の Bloch's domain wall の考え方を使った diffuse continuum model。固体と液体を分ける state parameter $u(x)$ を考えて、free energy に bulk term の

他に, gradient energy*

$$F = a \sum \{ f(u_n) + k a^{-2} (u_n - u_{n+1})^2 \} \quad (4.4)$$

これから, 遷移層の巾の広いものほど
一様成長に必要な過冷却度 (ΔT)_c が小
さいことがわかる。

c) Temkin's theory⁴⁴⁾

many level (diffuse) lattice
model で Bragg Williams 近似, 結
論は,

$$\Delta S_m/k \gg 1 \Rightarrow \text{sharp}$$

$$\Delta T_c/T_m > 0.1$$

$$\Delta S_m/k \simeq 1 \Rightarrow \text{diffuse} \quad \Delta T_c/T_m \lesssim 10^{-5}$$

d) Molecular dynamics simulation^{32),45)}

Molecular dynamics による固液界面の構造を見ると格子模型の欠陥がわかる (Fig.

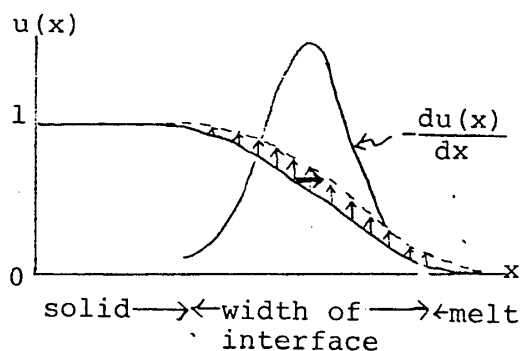
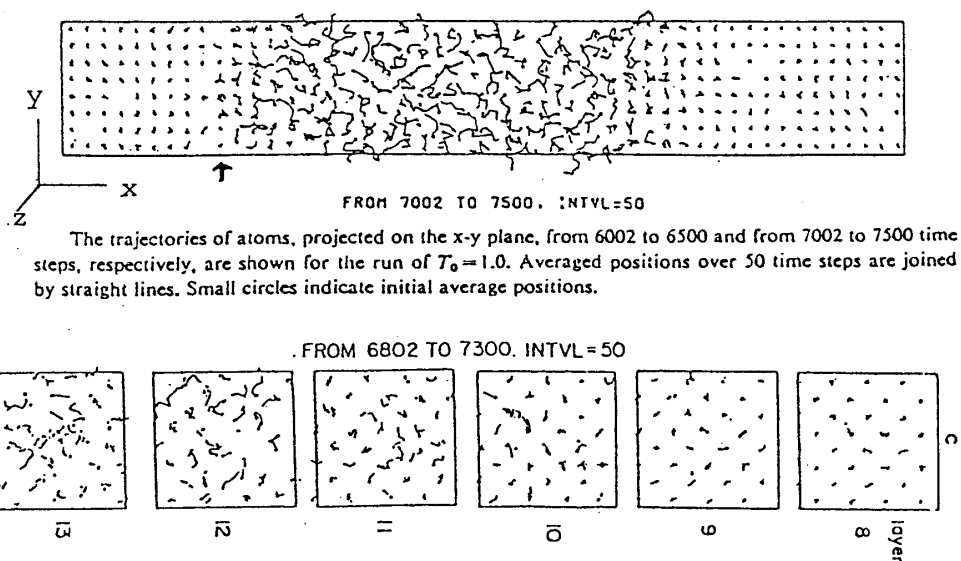


Fig. 43



The same as above, except for the trajectories are projected on the y-z plane. Time intervals for averaging are (a) 1806-2304, (b) 5802-6300 and (c) 6802-7300 time steps, respectively.

Fig. 44

*) gradient energy の実体は不明である。但し固体内の相転移 (spinodal 分解) では, 歪みエネルギーに対応。

44⁴⁵⁾)。

融解エントロピー ΔS_m の小さな物質の melt growth の場合, 界面が diffuse なので, $(\Delta T)_c$ が極めて小さく, 実際の成長速度は Interface kinetics では決まらず, 潜熱をいかに早く逃がすかという巨視的な熱伝導の速さによって決まる。例えば, 過冷却水の中で氷の結晶が樹枝状成長する時の先端の成長の問題は, 熱伝導方程式に帰着される。(cf § 6)。

§ 5. 結晶の形

5.1. 平衡形 (equilibrium form)

熱力学的に安定な結晶の形を求めるには

$$\begin{cases} V = \text{const.} \\ \delta(\sum r_i A_i) = 0 \end{cases} \quad (5.1)$$

なる変分問題を解けばよい。^{46), 47)} r_i , A_i は着目した結晶表面(i)の表面エネルギー密度と面積。液滴の場合には, r の異方性がないので球になる。結晶の場合には,

$$\begin{aligned} r_i / h_i &= \text{const} = \lambda(V) \\ \dots\dots \text{Wulff's theorem (1901)}^{1), 2), 48), 49)} \end{aligned} \quad (5.2)$$

を満たす形が平衡形。 h_i は結晶内の Wulff 点から表面までの垂直距離。

具体的な平衡形を得るための便利な次のような作図法がある。

Wulff's construction

r の極図形上の各点で, 動径に垂直な平面を考え, これらの平面に内接する包絡面を作ると, それが (5.2) 式を満たす平衡形である (cf. Fig. 38)。

r の極図形が特定の面に対して深いカスプを持つと, 平衡形は, この極図形の cusp に対応する特異面で囲まれた多面体になる。

5.2. 結晶構造と平衡形 (Broken bond model)

具体的に結晶の格子を指定した時の平衡形を求めよう。表面自由エネルギーを表面エネルギーで代用して, bond の数を数える。例えば simple cubic の場合には,

$$\begin{aligned} r_{100} &= \frac{1}{2a^2} (\varphi_1 + 4\varphi_2) \\ r_{111} &= \frac{1}{2a^2} \frac{1}{\sqrt{3}} (3\varphi_1 + 3\varphi_2) \end{aligned}$$

$$r_{110} = \frac{1}{2a^2} \frac{1}{\sqrt{2}} (2\varphi_1 + 5\varphi_2) \quad (5.3)$$

$\frac{1}{a^2}$, $\frac{1}{a^2\sqrt{3}}$, $\frac{1}{a^2\sqrt{2}}$ はそれぞれの面の面密度

Table 6

格子構造	φ_1	φ_1, φ_2
S. C.	{100}	{100}, {110}, {111}
f. c. c.	{111}, {100}	{111}, {100}, {110}
b. c. c.	{110}	{110}, {100}
diamond	{111}	{111}, {100}
wurtzite	{0001}, {10 $\bar{1}$ 0}	{0001}, {10 $\bar{1}$ 0}, {10 $\bar{1}$ 0}

まず、最近接原子間の相互作用のみを考えると

Wulff's theorem より,

$$\frac{h_{111}}{h_{100}} = \frac{r_{111}}{r_{100}} = \sqrt{3} \quad (5.4)$$

となり、s. c. 結晶では、(111)面は平衡形（{100}で囲まれた正六面体）の頂点に(110)面は稜に対応し、面としては現われない。（Fig. 45）

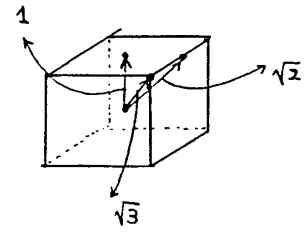


Fig. 45

第2近接原子間相互作用まで考慮すると、{111}面と{110}面も平衡形に寄与してくる。Fig. 46は、fccの平衡形で、より遠くの原子間相互作用を考慮すると、関係する結晶面の種類が増えてくる。

5.3. 小さな閉じた系での実験^{(50), (51)}

平衡形を実験的に得るには、 $V = \text{const}$ の状況を作らなければならない。小さな閉じた系では、ある程度成長が進むと、まわりの溶液の濃度が下がって、成長が止まり、平衡形を得ることができる。

5.4. 成長形 (growth form), 結晶の形態 (Crystal Morphology)

過飽和度 σ を大きくしていくと、結晶の成長が始まるが、この成長しつつある結晶の形は unique に決まるのではなくて、成長条件 (T, σ) に敏感に依存する。

a) 晶相変化

ex. KCl では、過飽和度を上げていくと、成長形が正六面体(100)から、正八面体(111)へと変化する。このように、多面体を構成する面の種類が変わる変化は晶相変化と呼ばれる。(100)面は正負イオンが交互に配列するが、(111)面では、正あるいは負のイオンのみが並ぶことになり、エネルギー的にはきわめて不利で、平衡形からは大きくはずれている。高過飽和度条件下で正八面体結晶が成長するのは(111)面の成長速度が(100)面の成長速度に比して遅いためであるが、そのしくみについては、わかっていない。

b) 晶癖変化

多面体を構成する表面の種類は同じでも(晶相は同一でも)、それらの面の相対的大きさの変化によって生ずる形の変化を晶癖変化と呼ぶ。

ex. 雪、プリズム面と基底面の大きさの比が成長温度に依存して敏感に変化する^{5), 52), 75)} (c.f. § 8)。

c) 形態安定性 (Morphological stability)^{53)~57)}

結晶が元の形と相似な形で成長する場合を安定といい、そうでない場合を不安定という。

不安定性の起こり方は、溶液、気相成長のように界面の異方性が小さい場合と、固液界面のような異方性の大きい場合とでは、大きく違ってくる。(c.f. § 6)

d) 周期模様 periodic pattern

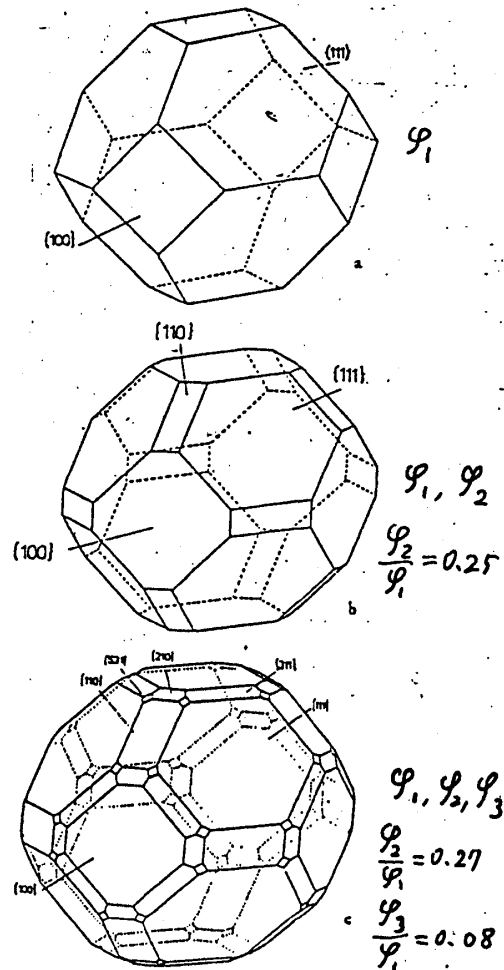


Fig. 46

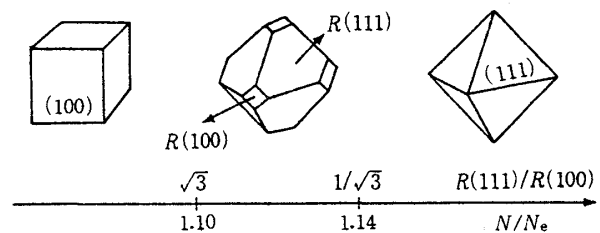
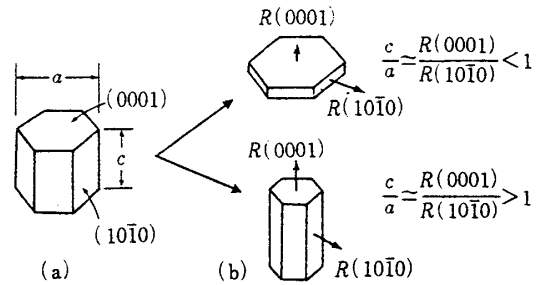
過飽和比 N/N_0 に依存した KI の晶相変化.

Fig. 47

やや特殊なものであるが、次の
ような例がある。(c. f. § 7)

- 1) 成長稿
- 2) Whisker の太さの変動
- 3) Periodic bubble trapping



氷結晶の成長形の基本形(a)と晶癖(b).

§ 6. 形態不安定性

6.1. 異方性の弱い界面の場合⁶³⁾

6.1.1. 氷/水界面の安定性の実験

- a) 荒川, 樋口 (1952) の実験⁵⁸⁾, 円盤
結晶

円盤の半径が小さいうちは, 結晶は円形を保って成長しているが, 次第に固液界面 (円周部分) が不安定になり, 波状の凹凸を生じ, その振幅を増し, やがて突出部の側方から枝分かれを起こし樹枝状結晶へと変化していく。

- b) Hardy, Coriell (1968) の実験⁵⁹⁾, 円柱結晶

円柱状に切り出した氷結晶の成長界面に生じた凹凸の波長を計って, Mullins-Sekerka の理論と比較することにより, 界面のエネルギーを求めることができる。この場合には $\gamma = 22 \text{ erg/cm}^2$ 。

6.1.2. 過冷却水中の氷結晶の成長 (Stefan Problem)

不安定性のない場合の融液成長は, 古くから, Stefan 問題として良く知られている。即ち, 界面のカイネティックスを無視して, 熱伝導方程式に帰着させる。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T, \quad k = \frac{\kappa}{c\rho} \quad (6.1)$$

$$\text{B.C.} \quad \begin{cases} T(\infty, t) = T_\infty : (\text{実験的に与えられる}) \\ T(R, t) = T_m = 0^\circ\text{C} \end{cases} \quad (6.2)$$

ここで, 界面では, 過冷却度はゼロで, 半径がある程度大きければ, Gibbs-Thomson

Fig. 48 (a) $0^\circ\text{C} > T > -4^\circ\text{C}$,
 $-10^\circ\text{C} > T > -22^\circ\text{C}$
(b) $-4^\circ\text{C} > T > -10^\circ\text{C}$,
 $T < -22^\circ\text{C}$

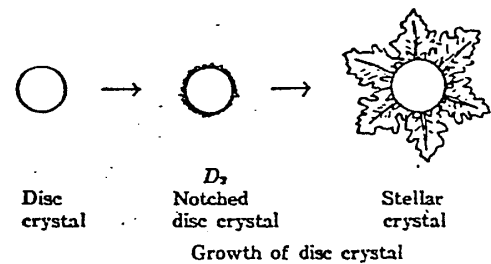


Fig. 49

効果は効かないので、界面温度はバルク結晶の融点に等しいとおいてよい。

成長速度は、界面での熱収支から決まる。

$$LV = -\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_R \quad (6.3)$$

V : 成長速度

L : 潜熱

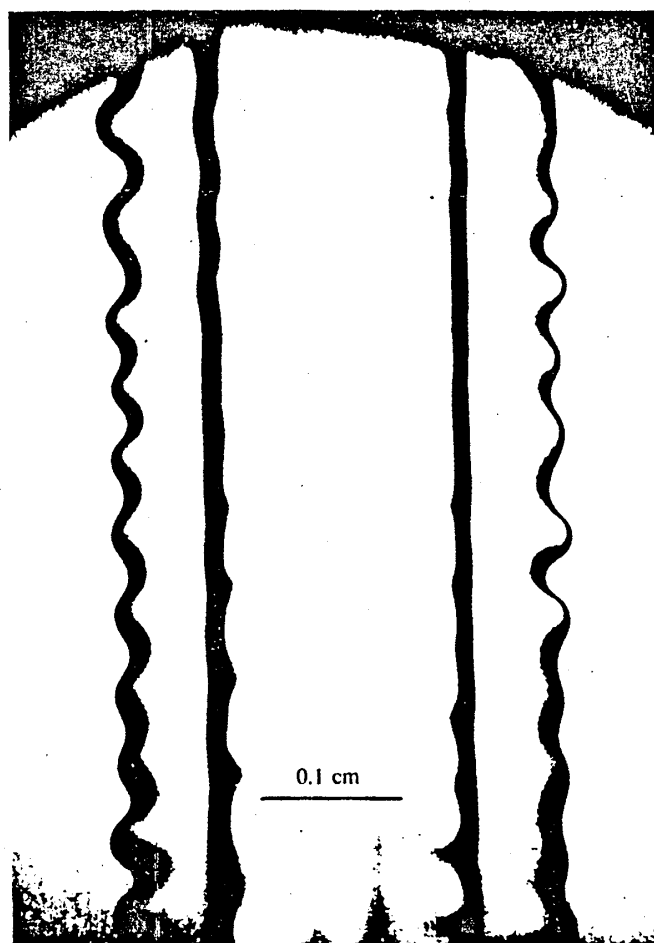
κ : 熱伝導率

但し、成長するにつれて、boundary の移動する moving boundary の問題（一般には、Stefan problem）となっている。

6.1.3. Mullins-Sekerka's theory (1963)⁵⁵⁾

金属の固液界面のように異方性の弱い界面の不安定性が最初に問題とされたのは、ブリッジマン法で得られた結晶に見られるセル構造と呼ばれる下部組織の発生機構と関連してのことであった。当初は、界面で融液側に排除された不純物に起因する組成的過冷却と界面の凹凸の発生が議論され、後に Mullins-Sekerka⁵⁵⁾ の理論によってこの問題の本質が明らかにされた。

Fig. 52 は固液界面の不安定性を説明する模式図である。左側の図の点線は融液側の等温度線を表わし、右図は過冷却度 u の分布を示している。固化進行中の平らな界面 [Fig. 52(a)] の一部が揺ぎ (fluctuation) で過冷却融液側に突出すると、Fig. 52(b) の右図



Example of ice cylinder with z - and ϕ -perturbations ($k = 6$) superimposed, after Hardy & Coriell (1968).

Fig. 50

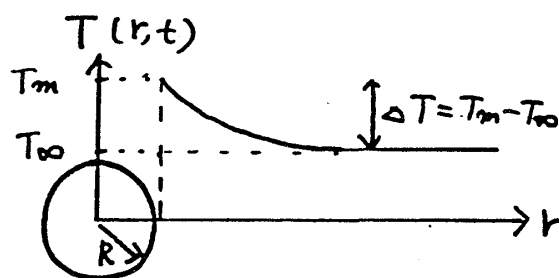


Fig. 51

からわかるように突出部の前の温度勾配が大きくなるため、融液成長の律速過程である潜熱の排除が速くなり、この揺ぎは助長される傾向がある。他方、界面張力（界面自由エネルギー）は界面を元の形に戻そうとして働く。別の表現をすれば、界面の曲率と平衡温度に関する Gibbs-Thomson 関係によって突出部の融点下がるので、

$$T_{\text{int}} \simeq T'_m = T_m \left(1 - \frac{r}{L\rho} \right) \quad (6.4)$$

T_{int} : 界面の温度, T'_m : 曲率半径 ρ の部分の融点,

r : 界面エネルギー, L : 融解熱

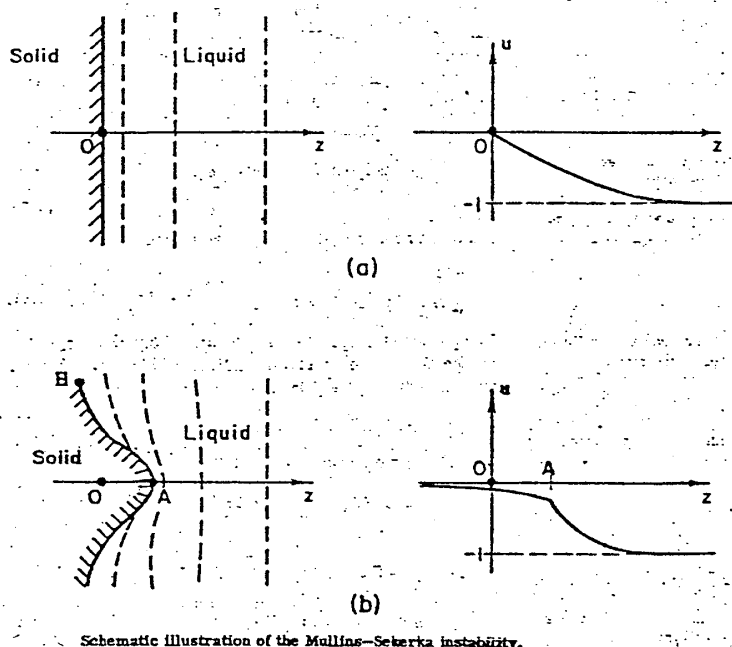
その部分に対する実際の過冷却度 ($T'_m - T_\infty$) も下がり突出部が相対的に元に戻ろうとする傾向があるということになる。したがって、異方性の弱い界面の不安定化因子は界面直前の融液側の過冷却 (Fig. 53) で、安定化因子は界面張力である。

6.1.4. 樹枝状成長中の結晶の形と先端の成長速度

ところで、Mullins-Sekerka の理論は異方性の少ない界面の不安定化の初期を対象とした線型理論である。他方、突出部が優先的に伸びて、樹枝状成長が起きている場合の樹枝状結晶の先端部の形と成長速度が如何に決まるかという問題も興味深い。

a) Ivantsov (1947)⁶⁰⁾, Sekerka et al (1967)⁶¹⁾, Trivedi (1970)⁶²⁾ の理論

この問題に関しては、結晶から十分遠くの過冷却度 ΔT と、界面の温度は融解温度に常に等しいという条件を境界条件として与えて、熱伝導方程式の定常解（先端の成長と共に移動する座標から見て）を探索することによって、結晶の形と成長速度を決めるという仕事が古くから行われてきた。



Schematic illustration of the Mullins-Sekerka instability.

Fig. 52

その結果得られた結晶の形は、回転放物体に近いものであったが、先端の曲率半径 ρ に任意性が残った。したがって先端の成長速度 v も ΔT に対して一意に定まらない、という困難があった。

$$v \sim \frac{1}{\rho} \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho}\right) \quad (6.5)$$

ρ が小さすぎると融解温度が下がる（実質的な過冷却度が下がる）ために成長が遅くなり、逆に ρ が大きくなりすぎても界面から潜熱が逃げにくくなるために成長が遅くなり、

中間の ρ で v は極大値をとる。しかしながら、実験的には ΔT に応じて ρ と v が定まっている。そこで、 v の極大値を与える ρ が実際に成長する樹枝状結晶の先端の曲率半径に対応するのだという Maximum growth rate の仮説がおかれたが、実際の ρ はこの仮説に基づくものよりも大きく、実際の v は小さい。このような、実験と理論の不一致を改良するために、Langer と Muller-Krumbhaar は Maximum growth rate の仮説にかわる、 (v, ρ) の新しい関係式を提唱した。

b) Langer, Muller-Krumbhaar (1977) の理論⁵⁶⁾

彼らは、stability analysis によって、side branching が起こると、先端の曲率半径が大きくなり、ある ρ^* を越えると、先端が split してしまうことを示した。そして、このような split が起こらないためのぎりぎりの条件を求め、これが求める関係式であるという仮説を出した。

$$v\rho^2 = \text{const.} \quad (6.6)$$

実際、氷結晶およびシアン化エチレンの樹枝状成長の先端の成長速度の測定値とこの理論の極めて良い一致が見られている。また最近、本庄、沢田⁵⁷⁾ は NH_4Br 結晶を用いて $v\rho^2 = \text{一定}$ の関係を直接確認し、さらに $v\rho^2$ が単位時間あたりの結晶化量に対応する点に着目して樹枝状結晶の形を論じている。

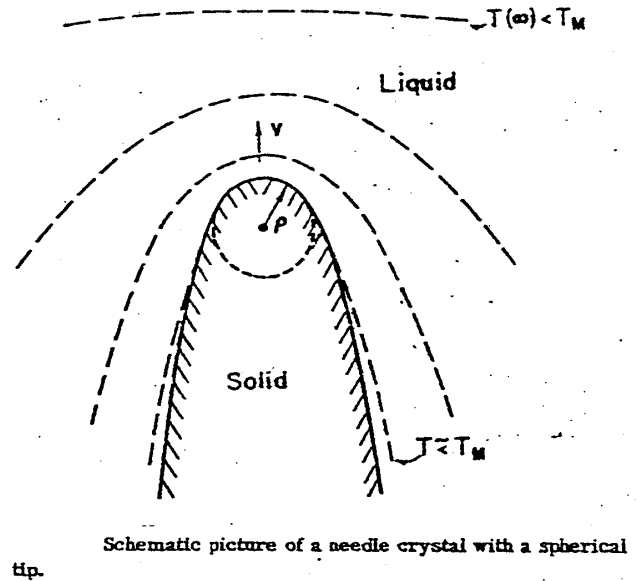


Fig. 53

6.2. 異方性の強い界面の場合

蒸気相成長あるいは溶液成長の場合，低過飽和状態では多面体を維持する安定成長が実現されるが，過飽和度が増大するにつれて結晶の角や稜が優先的に伸びはじめ，多面体は維持できなくなる。

異方性の弱い界面の場合には，界面成長カイネティクス抵抗が小さく界面で平衡条件が成り立っていると考えてよい。他方，異方性の強い多面体結晶の場合は，界面成長カイネティクス抵抗が大きいため界面も過飽和状態にあり，しかも界面における過飽和度 $\sigma(x)$ は界面に沿って一様でなく，Fig. 54 のような分布を持つ。

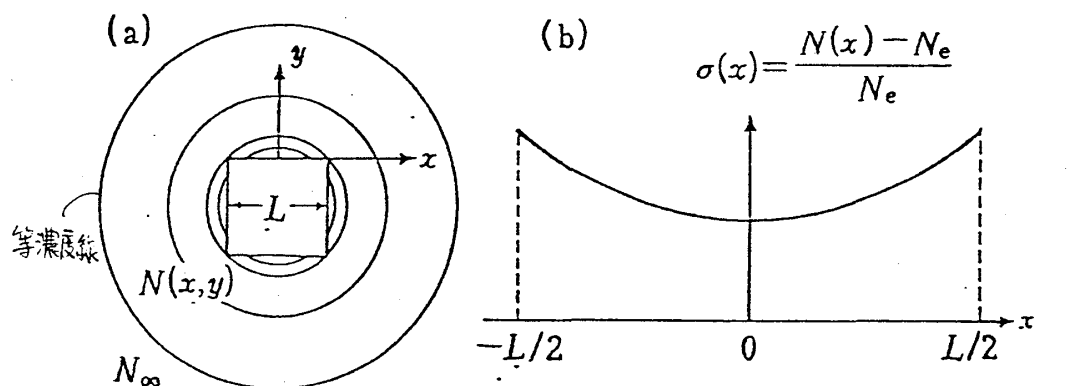


Fig. 54

図からわかるように多面体の角や稜のところでは，過飽和度が，中央に比較して高いので，その部分は突き出ようとする傾向がある。したがって，多面体結晶の形態不安定性の原因は，界面に沿っての過飽和度の不均一である，と言って良い。それでは，低過飽和度の時に， $\sigma(x)$ の不均一にもかかわらず，平らな界面が維持されるのはなぜだろうか。それは，沿面成長に必要なステップの分布から決まる界面の局所的な勾配 $p(x)$ (Fig. 55, Fig. 56) に依存した界面成長カイネティクスに関係している。

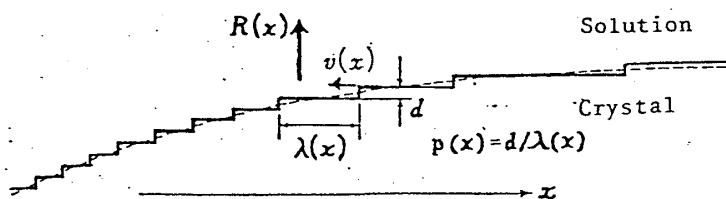


Fig. 55

6.2.1. Chernov's theory⁵³⁾

沿面成長による，表面の各地点での local growth rate は，

$$R(x) = p(x) v(x) = \beta(x) \sigma(x) \quad (6.7)$$

$p(x)$: 界面の勾配

$\beta(x)$: kinetic coefficient

界面の勾配 $p(x)$ の大きいところは，分子の吸い込み口であるステップの密度が高いため $\beta(x)$ は $p(x)$ と共に大きくなる傾向を持つ。このことから Chernov (1974) は， $\sigma(x)$ の不均一は，界面の中央の勾配 $p(0)$ が結晶の角の勾配 $p(1)$ よりも大きくなるようなステップの分布 (Fig. 56) によって補償される可能性を示した。

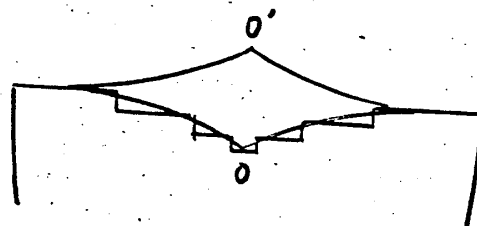


Fig. 56

$$\begin{aligned} \sigma(0) < \sigma(1), \quad \beta(0) > \beta(1) \quad \text{if} \quad p(0) > p(1) \\ \Rightarrow \quad \beta(0) \sigma(0) = \beta(1) \sigma(1) = \beta(x) \sigma(x) = R_K \\ R_K : \text{common growth rate of whole interface} \\ 0 : \text{center} \quad , \quad 1 : \text{corner} \end{aligned} \quad (6.8)$$

6.2.2. Kuroda-Irisawa-Ookawa's theory^{54), 5)}

黒田・入沢・大川は Chernov の考え方を発展させ，安定成長の成長速度，および安定成長から不安定成長への移行の条件を定量的に求めた。

まず最初に，正六面体結晶のまわりの拡散方程式を解く。その際，結晶は十分ゆっくり成長していると見て，定常解を求めよう。

$$\nabla^2 N = 0 \quad (\text{Laplace's eq.}) \quad (6.9)$$

この時，問題になるのは，異方性の弱い場合と違って，界面上で平衡条件が用いられないということである。巨視的に見て，多面体が維持される場合には，溶液側からの溶質のマクロな流入量が界面上で場所によらず一定であるはずである。すなわち界面での溶質濃度勾配 $(\partial N / \partial n)_{\text{interface}}$ が界面上で一定。そこで，次の stable growth condition をおく。

$$\text{B.C.} \quad N(\infty) = N_\infty \quad \text{i.e.} \quad \sigma(\infty) = \sigma_\infty \quad (6.10)$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial n}\right)_{\text{interface}} = q = \text{const.} \quad (\text{stable growth}) \quad (6.11)$$

N : 溶質濃度

この界面での濃度勾配 q を与えることは、巨視的な拡散流による成長速度を与えることになる。

$$R_D = \Omega D q = \text{const.} \quad (6.12)$$

Ω : volume of growth unit

D : Diffusion coefficient

一辺の長さが L の正六面体結晶について、境界条件 (6.10), (6.11) を満たす Laplace 方程式を解いて、表面に沿っての過飽和度分布

$$\sigma(x, y; \sigma_\infty, L, q) \quad (6.13)$$

を得る。次に、このような不均一な過飽和度分布の下で、ミクロな界面成長カインेटィクスから決まる成長速度 R_K を考える。その際、ステップの供給源が異なる二つの成長機構がある。

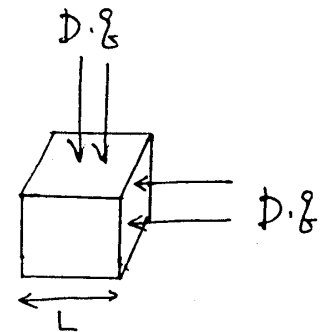


Fig. 57

- 1) 種結晶からひきつがれた界面の中央附近に顔を出した screw dislocation による spiral growth

この場合には、成長速度は中心の過飽和度 $\sigma(0)$ で決まり、中心から外側へ成長するにつれ過飽和度が高くなるので、step の移動速度が加速され、外ほど step 間隔が広くなり、補償条件 (6.8) が実現する。

$$R_K^{\text{screw}} = c \cdot \frac{\sigma^2(0)}{\sigma_1} \tanh \frac{\sigma_1}{\sigma(0)} \quad (6.14)$$

$$c = \xi \nu \Omega N_e \exp(-\Delta G_{\text{dehyd}}/RT)$$

$$\sigma_1 = 9.5 \cdot \frac{r}{kT} \cdot \frac{a}{\lambda_s}$$

$$\lambda_s = \sqrt{D_s \tau}$$

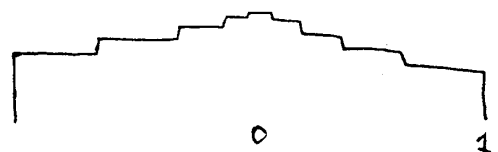


Fig. 58

2) 過飽和度が最大の結晶の角での 2dim. nucleation growth

成長速度は $\sigma(1)$ で決まり、内部へ進むほど過飽和度が小さくなるので step の移動速度が遅くなり、step 間隔はせまくなる。その結果補償条件 (6.8) が実現する。

$$R_K^{\text{nucl}} = A \{ \ln(1 + \sigma(1)) \}^{5/6} \exp \{ -B / \ln(1 + \sigma(1)) \} \quad (6.15)$$

$$A = \left(\frac{2}{3} \pi c_0 \right)^{1/3} \frac{2 \lambda_s}{a} e$$

$$B = \frac{\pi}{3} \left(\frac{r}{kT} \right)^2$$

実際の結晶の成長は、この二つの成長機構のうち、より成長速度の大きい方の機構で行われている。さて、このように定められた R_K は、定常的な安定成長が起こっている限り、マクロな拡散流による R_D と一致しなければならない。このセルフコンシステントな条件

$$\begin{aligned} R_D(q) &= R_K(\sigma_\infty, q, L) \\ &= R(\sigma_\infty, L) \end{aligned} \quad (6.16)$$

から未知のパラメータであった q 、すなわち安定成長の成長速度 $R(\sigma_\infty, L)$ が十分遠くの過飽和度 σ_∞ と結晶の大きさ L の関数として

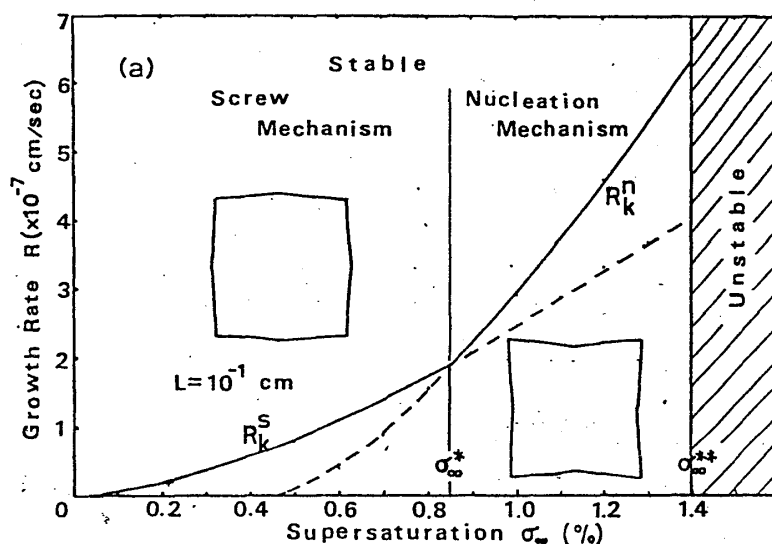


Fig. 59

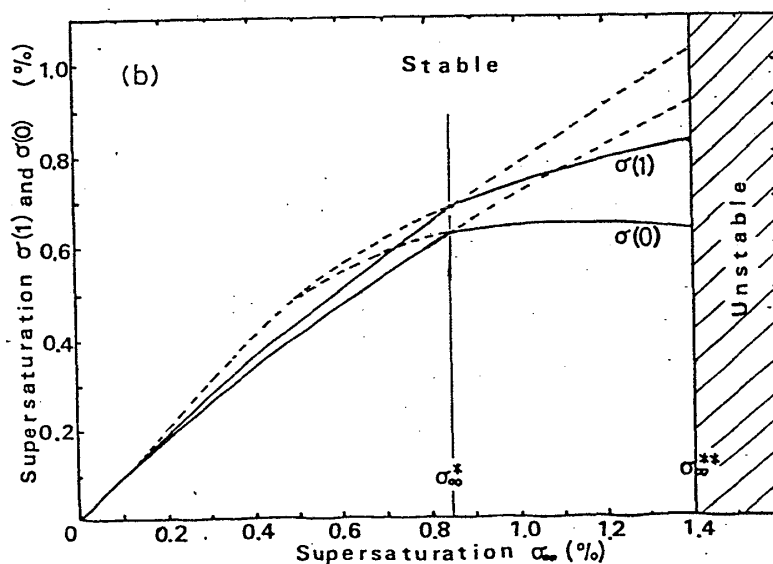


Fig. 60

定まる。また、(6.7),
(6.8), (6.16) から安定成長における界面の微視的な形 $p(x)$ が決まる。

Fig. 59 ~ 61 は、一辺が 1 mm の正六面体 NaClO_3 結晶について、十分遠方での過飽和度 σ_∞ を変えた時の、(a) 成長速度 R , (b) 界面上の局所的な過飽和度 σ (0), $\sigma(1)$, ならびに(c) 界面の局所的な傾き p

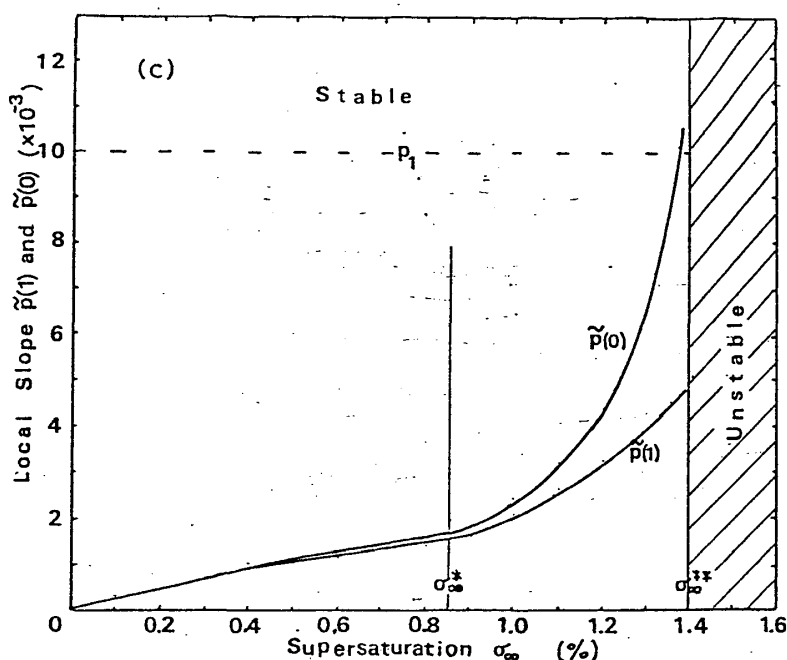


Fig. 61

(0), $p(1)$ を示している。¹⁰⁾低過飽和度においては、面の中央のラセン転位によって成長がなわれているが、 σ_∞ の増加につれて $\sigma(1)$ が増大し、不均一 ($\sigma(1) - \sigma(0)$) も増す [Fig. 60 (b)] ので、 $\sigma_\infty^* = 0.85\%$ 以上で結晶の角での二次元核形成による成長が支配的になる [Fig. 59 (a)]。更に σ_∞ が増加すると、結晶の角での二次元核形成渉度が急激に大きくなり、安定成長を維持するための界面中央の傾き $p(0)$ も急激に増大する [Fig. 61]。ただし、 $p(1)$ の大きさは高々 $p_1 \approx 10^{-2}$ rad 程度であるから、界面は巨視的には平面と区別がつかない。

形態不安定性の発生

σ_∞ が大きくなり過ぎて $\sigma_\infty^* = 1.4\%$ を超えると、 $p(0) \gg p_1$ ($\lambda(0) \ll \lambda_s$) となって界面の中央でステップ間相互作用がはじまり、中央のカイネティック係数 $\beta(p(0))$, したがって成長速度 $R(0)$ が $p(0)$ に対して頭打ちとなる。そのため、界面の中央が角に対して取り残されていく。これが多面体結晶の形態不安定性のはじまりである。Fig. 62 は、 σ_∞ と結晶の大きさ L に依存した安定成長の成長機構の区分 (曲線 I) と安定成長の限界 (曲線 II) を示す。 σ を一定にして L を大きくすると、溶液中の拡散効果により成長速度がおそくなり、表面での過飽和度の不均一が減少して安定化する傾向が見られる。

界面の濃度勾配は、界面での過飽和度の不均一に比例している。それはまた界面での濃度勾配 q に比例する。

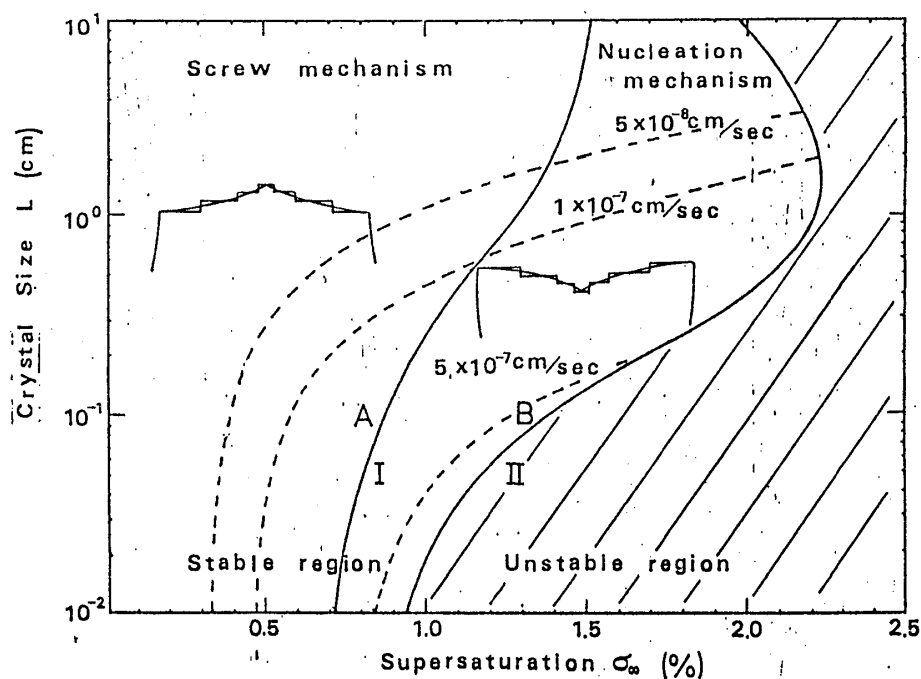


Fig. 62

$$\{\sigma(1) - \sigma(0)\} \propto \left(\frac{\partial N}{\partial n}\right)_{\text{int}} = q \quad (6.16)$$

従って、 q を小さくする factor は、安定化の働きをする。^{54), 62)}
 この効果を氷の蒸気相成長、つまり雪の成長の場合にしらべてみよう。

ex. 1) 気体の全圧を下げて、気体中の水分子の拡散係数 D を上げてやると水分子の分布を一様化する傾向が強まって q は下がる。

→ 樹枝状結晶はできない。^{64), 65)}

ただし、 q は下がっても稜 $D \cdot q$ は増加するので成長速度 $R = \Omega D q$ は増大する。

ex. 2) 空気を吹きつけてやると、拡散層の厚み δ が減り、 q は上がる。

→ 骸晶、樹枝状結晶が出来やすい⁶⁶⁾

ex. 3) 雰囲気ガスの He, Ar をうまく混合して $D = \text{const}$ を保ったまま、熱伝導度 κ を大きくすると、 R が増す。これは $R = \Omega D q$ から、 q が増えたことになる。

→ 骸晶、樹枝状結晶が出来やすい。⁶⁴⁾

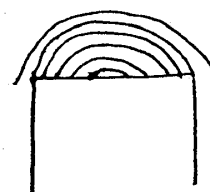


Fig. 63

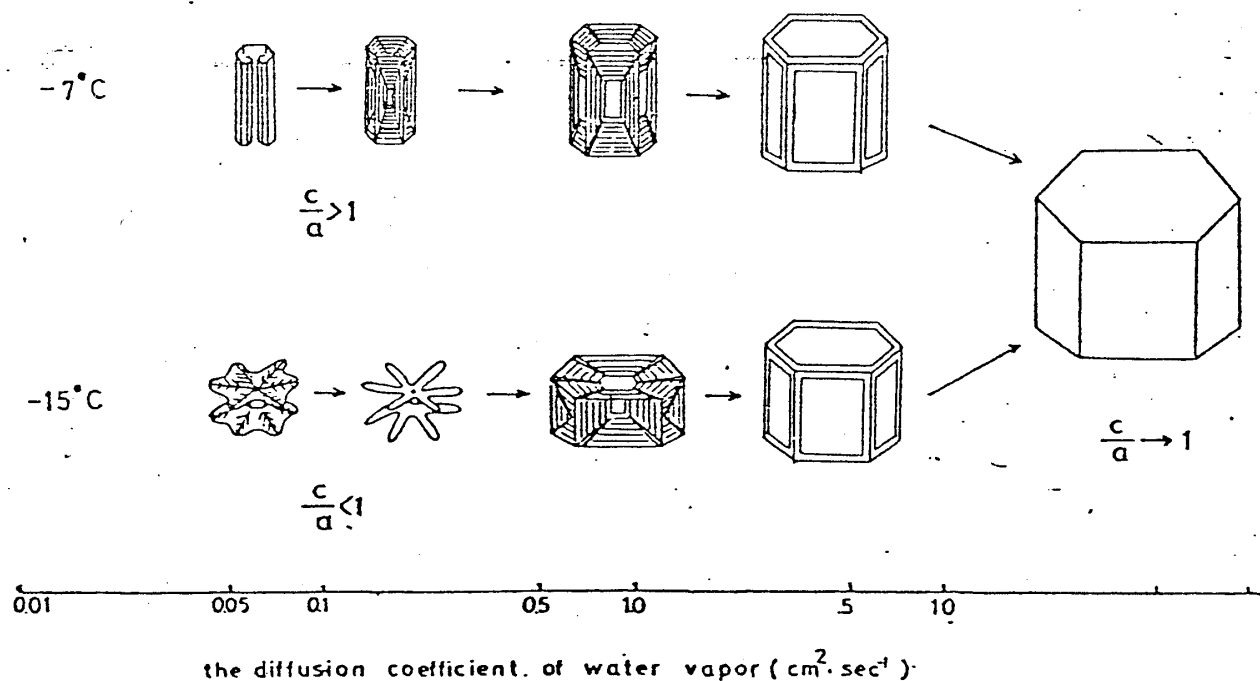


Fig. 64

§ 7. 周期模様 (periodic pattern)

7.1. Growth Striation (成長縞)

a) 縞が成長方向に平行な場合⁶⁸⁾

考えられる原因

① 成長するとき、界面で形態不安定性が起っていて、へっこんだ部分に不純物がとりこまれる。

② 成長方向に垂直な断面を見た場合、単結晶ではあるが、わずかに方位のずれがあって、dislocation があり、小傾角境界が形成されている。これを横から見ると、反射の具合が違いため縞に見える。

b) 縞が成長方向に垂直な場合 (例えば文献⁶⁹⁾の Fig. 4)

何らかの理由で、成長速度 R が、周期的に変動していたとする。結晶中にとりこまれる不純物の

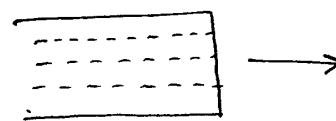


Fig. 65

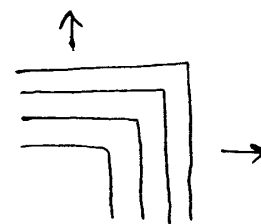


Fig. 66

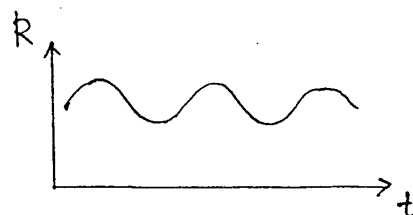


Fig. 67

濃度 (c_{solid}) は、成長速度の関数で、melt 中の濃度 c_{melt} との比は偏析係数と呼ばれる。

$$k = c_{\text{solid}} / c_{\text{melt}} \quad (7.1)$$

成長速度が遅い時の k の値 k_0 は平衡論から求まる平衡常数である。

それでは、成長速度の変動の原因は何であろうか？ 次のような2つの考え方がある。

- 1) 環境相の流体のマクロな周期運動
- 2) 界面のカイネティックスと液体側からのマクロな拡散流の相互作用
- 2) について定性的に考えてみよう。

溶液から結晶が成長している場合、溶質分子が結晶表面までやってくる拡散流は、次の拡散方程式から求まる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \quad (7.2)$$

$$\text{B.C.} \quad \begin{cases} c(\infty) = c_\infty \\ c(0) = c_i \end{cases} \quad (7.3)$$

界面における拡散流は

$$j_D = D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{\text{int}} \quad (7.4)$$

こうして、流れてきた分子が、実際にどれだけ結晶相に組み込まれるかは、界面のカイネティックスで決まる。

$$j_{\text{kin}} = f(c_i - c_e(T)) \quad (7.5)$$

従来考えられてきた、定常状態では

$$j_D = j_{\text{kin}} \quad (7.6)$$

から c_i を決め、そこから成長速度 R を得ていたが、これでは R は振動しない。

今、何らかの原因で $j_D > j_{\text{kin}}$ になったとすると、結晶表面の濃度 c_i は定常状態よりも高くなり、 $c_i - c_e$ は増える。もし j_{kin} が $(c_i - c_e)$ に対して非線型であると j_{kin} が増えすぎ

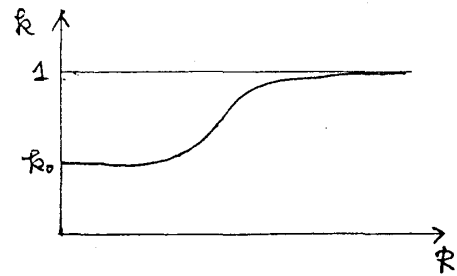


Fig. 68

て $j_D < j_{kin}$ となり、今度は、逆に c_i が減り、再び元の状態 j_D/j_{kin} となる可能性がある。このような c_i の周期変動が続けば成長速度 $R \propto j_{kin} = f(c_i - c_e(T))$ も周期的に振動する。定常解あるいは振動解が実現する条件がどのようなものであるかは、非常に興味ある問題である。 j_{kin} の非線型性には潜熱排除の速さからきまる界面の温度変動も寄与していると考えられる。

7.2. Whisker の太さの変動^{70), 71)}

Si に Au を蒸着して、温度を上げ、Au-Si の液体合金を作ると、液体膜は表面張力によりちぎられ、いくつかの Cap 状の液滴に分割される。Si を vapour から補給してやると、Cap をかぶったまま、whisker が成長する。この時、whisker の直径 d と whisker の成長速度 R は Fig. 70 のように、

ある d_c 以下では、急に下がって、成長しなくなる。これは、次のように側面のエネルギー不利 r_{vs} を考慮することにより説明できる。vapour と crystal の chemical potential の差は、

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \mu_v - \mu_c \\ &= \Delta\mu(\infty) - 4\Omega r_{vs}/d \quad (7.7) \end{aligned}$$

(Gibbs-Thomson effect)

$\Delta\mu(\infty)$: 側面を考えないとき
の差

Ω : atomic volume of Si

成長条件は $\Delta\mu > 0$ であるから、critical diameter は、

$$d_c = 4\Omega r_{vs} / \Delta\mu(\infty) \quad (7.8)$$

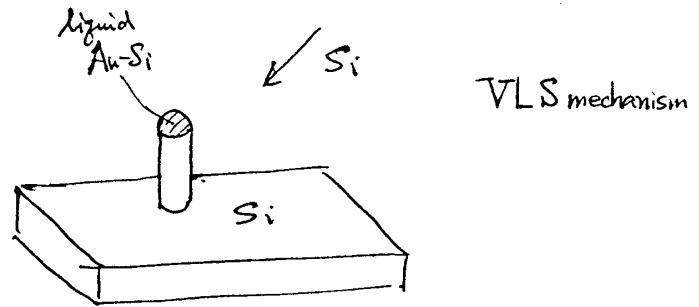


Fig. 69

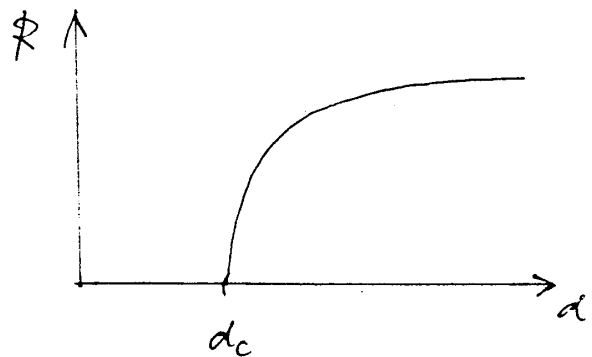


Fig. 70

さて、直径が 1μ より細く、Gibbs-Thomson 効果が顕著に現われる領域で、成長速度を上げるために、過飽和度を上げていくと、じゅず玉のような whisker が現われる。この時の周期は 100 秒ぐらいである。理由についてはわかっていないが、蒸気相から液滴への Si の供給量と、液滴と Si 結晶の界面での Si の結晶化量の差がいつまでも周期変動を行っているの

である。

7.3. Periodic bubble trapping⁷²⁾

氷の中にとりこまれた bubble が何となく周期構造をもつように見えるが、これはなぜだろうか？ Gegugin らはこの問題を考えるために、まず、次のような実験を行なった。二枚のガラス板の間に

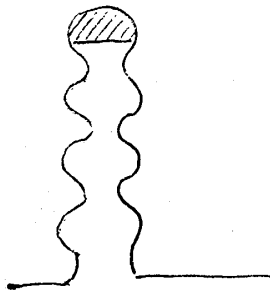
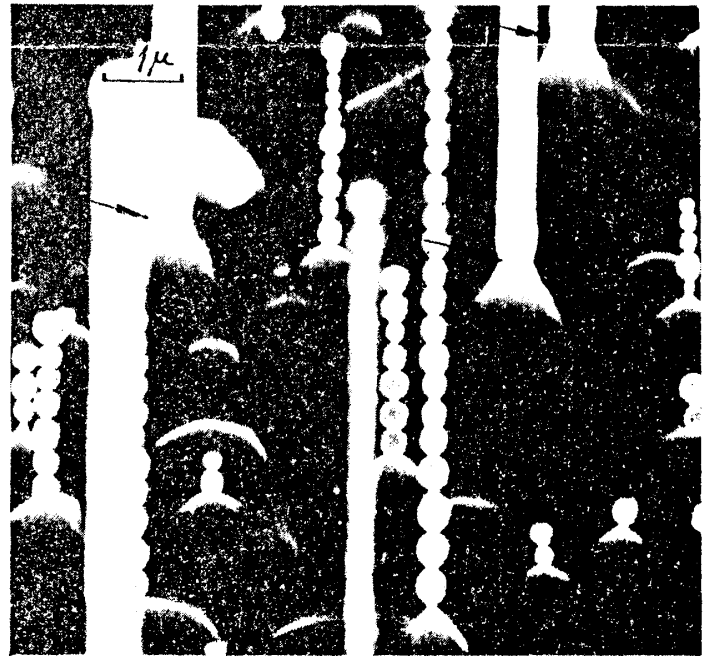


Fig. 71

水と一個の test bubble をはさむ。下から冷やして、氷と水の界面を上げていくと、界面が近づくにつれて bubble の大きさが大きくなる。これは、水に溶けていた空気が、氷の中には入りにくいので結晶化に際して融液側にはきだされ、界面付近での空気分子密度が高くなっていて、その空気を test bubble がとりこむためである。

test bubble がない場合を考えると、氷の成長が進むにつれて、界面付近の空気分子密度が高くなり、ある臨界値を越える



Typical picture of the periodic instability for silicon whiskers grown at 1050 °C. Here and everywhere in following, unless otherwise noted, the scanning beam angle is $\vartheta = 45^\circ$.

Fig. 72



Periodic growth and capture of gas bubbles in process of water crystallization, $v_l = 9 \times 10^{-3}$ cm/s. Polarized light illumination.⁷²⁾

Fig. 73

と、空気分子の凝縮が起こって bubble を作る。それを界面が後から trap するが、1度, bubble が出来るとその付近の空気分子密度が減るので、しばらくは bubble が出来ず、ある程度待ってから次の bubble が出来る。このようにして、周期的な構造をもつと考えることができる。

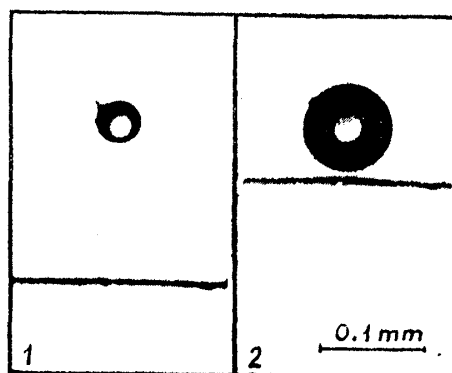
界面の移動速度と bubble の成長速度の割合が同程度であると、界面上に bubble の先端がいつまでも残り、長細い bubble が出来たりする。冷蔵庫の中の氷の長細い空洞はこのようにして出来る。

また、界面の移動速度が遅いと、bubble は氷の中にとりこまれないで、逆にもちあげてしまう現象が起こる。これは過冷却にもかかわらず、bubble と界面の間に安定な水の薄い膜が残っているために起こったもので、⁷²⁾ この水膜は融点直下で成長する雪の結晶表面上の疑似液体膜⁵²⁾(§ 8) と本質的に同じものと考えられる。

§ 8. 雪の晶癖変化のしくみ*

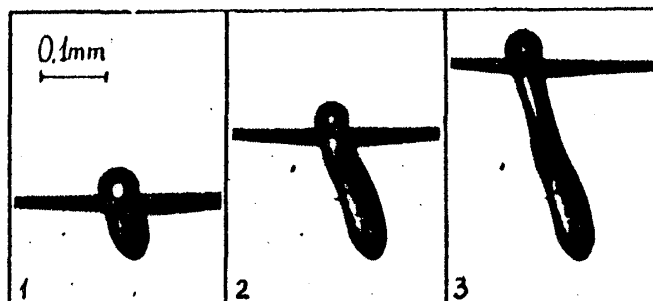
雪結晶は 0°C から -4°C の温度では Fig. 48 に示す軸比 c/a が 1 より小さい六角板状に成

*) 物理学教室談話会('82 6/11)での話しの要旨。



The stages of growth of a gas bubble (1, 2) on the approach of the crystallization front, $v_f = 8.9 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$. ⁷²⁾

Fig. 74



The stages of formation (1, 2, 3) of a gas-filled channel in the process of capture of a gas bubble; $\Delta t = 20 \text{ s}$. ⁷²⁾

Fig. 75

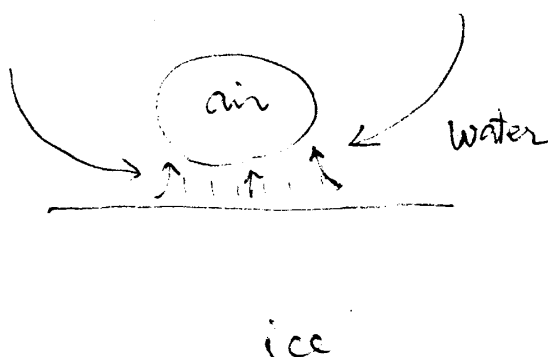


Fig. 76

長し、 -10°C から -22°C の間で再び板状になり、 -22°C 以下で柱状に成長する。このように、結晶外形を構成する結晶面の組合せは変わらないが、面の相対的大きさの変化によって生ずる外形変化を晶癖変化と呼ぶ。

雪単結晶の表面成長カイネティクス
の晶癖変化のしくみ^{5),52)}

Fig. 48からわかるよう

に、雪結晶の晶癖すなわち

軸比 c/a は基底面の成長速度 $R(0001)$ とプリズム面の成長速度 $R(10\bar{1}0)$ の比から定まる。このような成長速度の異方性は、蒸気相から結晶表面に到達した水分子が結晶相に組み込まれていく過程、すなわち界面成長カイネティクスから決まる。また界面成長カイネティクスは当然界面の構造に依存する。

融点直下の氷結晶表面には表面エネルギーを下げるために擬似液体層が存在すると考えられ、その厚み δ あるいは被覆率 u は温度の低下と共に小さくなり、低温で裸の特異面が現われる。

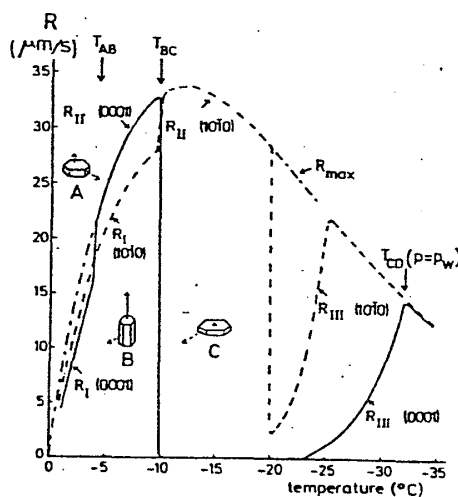


Fig. 78

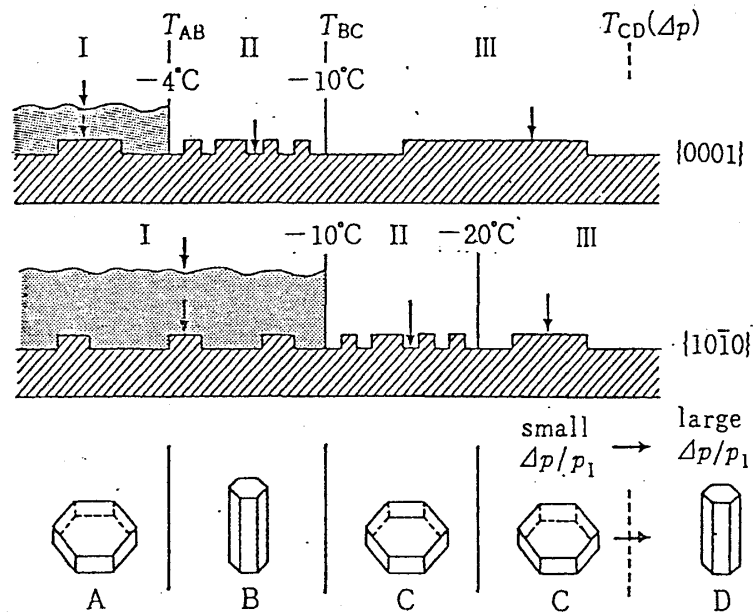


Fig. 77

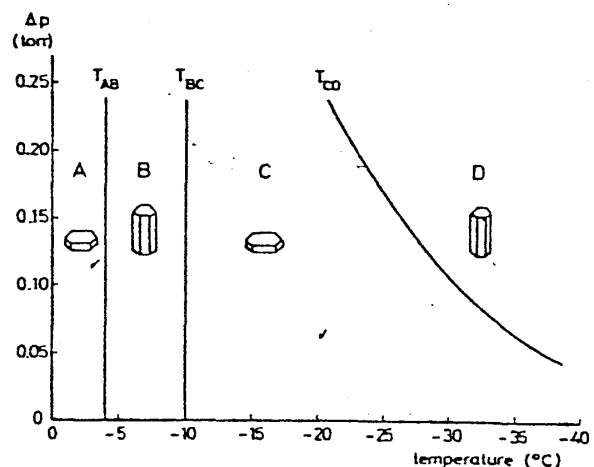


Fig. 79

その結果, ある結晶表面の成長カイネティクスも温度の低下につれて次の様に変化する。I) 蒸気(V)－擬似液体(QL)－固体(S)－機構 ($u > 1$) $\rightarrow T_{I/II} \rightarrow$ II) 水分子が強く吸着した荒れた表面の付着成長 ($1 > u > 0.02$) $\rightarrow T_{II/III} \rightarrow$ III) 裸の特異面の2次元核形成による成長 ($u < 0.02$) (Fig. 77)。また, 表面構造および成長カイネティクスが変化する温度 $T_{I/II}$, $T_{II/III}$ は結晶面方位によって異なるので, 複雑な晶癖変化は主として $\{0001\}$ 面と $\{10\bar{1}0\}$ 面の成長カイネティクスの組み合わせの変化として理解できる (Fig. 77)。

Fig. 78は水飽和の条件下での $\{0001\}$ 面の成長速度 $R(0001)$ (実線) と $\{10\bar{1}0\}$ 面の成長速度 $R(10\bar{1}0)$ (破線) の温度依存性の計算例を示す。 R_I , R_{II} , R_{III} はそれぞれ上記三つの成長カイネティクスに対応している。Fig. 79は晶癖の温度および絶対的過飽和度 $\Delta p = p - p_1$ 依存性を示す理論ダイアグラムである。 p は実際の水蒸気圧, p_1 は氷の平衡蒸気圧である。

晶癖変化の第1転換温度 $T_{AB} = -4^\circ\text{C}$ と第2転換温度 $T_{BC} = -10^\circ\text{C}$ は表面構造の変化に関連しており, Δp には依存しない。他方, 角板から角柱への第3転換温度 $T_{CD}(\Delta p)$ は2次元核形成による $\{0001\}$ 面の成長が, 同じく2次元核形成による $\{10\bar{1}0\}$ 面の成長に追いつき, 水蒸気分子の拡散場の形状効果によって前者が後者を追いぬく温度である。その結果, Δp が低下すると T_{CD} は低くなると予想される。

ところで天然に見られる雪には, ここで取りあげた単結晶よりもむしろ多結晶が多い。しかも多結晶を構成する要素単結晶間の方位はでたらめでなく, 特定の方位関係にあることが多い。小林ら^{75), 76), 73)} はそのような構造を持った多結晶雪の形成機構を立方晶構造を持った核の発生とそれに伴う CSL (coincidence site lattice) 境界構造から論じている。

References

- 1) W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank, Phil. Trans. Roy. Soc. A243 (1951) 299.
- 2) 大川章哉, “結晶成長” 裳華房 (1951) 299.
- 3) P. Hartman ed. “Crystal Growth, An Introduction” North Holland (1973).
- 4) E. Kaldis ed. “Current Topics in Material Science” North Holland (1977~) vol. 1~8.
- 5) 黒田登志雄, 固体物理 16 (1981) 63.
- 6) 西岡一水, 物理学会誌 30 (1975) 116, 515.
- 7) M. Volmer and A. Weber, Z. Phys. Chem. 119 (1926) 277.
- 8) R. Becker and W. Döring, Ann. Phys. 24 (1935) 719.
- 9) J. Zeldvich, J. Exp. Theor. Phys. 12 (1942) 525.

- 10) J. E. McDonald, Amer. J. Phys. **30** (1962) 870 *ibid* **31** (1963) 31.
- 11) G. Tammann, Kristallisieren u. Schmelzen (Leipzig 1903), Die Aggregatzustände (Leipzig 1922).
- 12) J. Lothe and G. M. Pound, J. Chem. Phys. **36** (1962) 2080.
- 13) I. N. Stranski and D. Totomanow, Z. Phys. Chem. **A163** (1933) 399.
- 14) L. Dufour and R. Defay "*Thermodynamics of Clouds*" (Academic Press, 1963).
- 15) W. Kossel, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (1927) 135, Naturwissenschaften **18** (1930) 901.
- 16) I. N. Stranski, Z. Phys. Chem. **136** (1928) 259.
- 17) 1) に同じ.
- 18) I. N. Stranski and R. Kaischew, Z. Phys. Chem. **B26** (1934) 31.
- 19) A. A. Chernov and B. Ljubov, Growth of Crystals USSR **5** (1963) 11.
- 20) A. Nielsen *Kinetics of Precipitation* (Pergamon, New York, 1964).
- 21) W. B. Hilling in "*Growth and Perfection of Crystals*" ed. R. H. Doremus, (John Wiley) (1958) p. 350.
- 22) M. Hayashi and T. Shichiri, J. Cryst. Growth **21** (1974) 254.
- 23) F. C. Frank, Disc. Faraday Soc. **5** (1949) 48.
- 24) I. Sunagawa et al., J. Cryst. Growth **42** (1977) 121.
- 25) H. Bethge, K. W. Keller and E. Ziegler, J. Cryst. Growth **3/4** (1968) 184.
- 26) H. Höche and H. Bethge, J. Cryst. Growth **42** (1977) 110.
- 27) M. Volmer and W. Schultze, Z. Phys. Chem. **A156** (1931) 1.
- 28) M. Volmer, "*Kinetik der Phasenbildung*" (1939).
- 29) P. Bennema, J. Cryst. Growth **1** (1967) 287.
- 30) P. Bennema et al., Kristall und Technik **8** (1973) 659.
- 31) V. Bostanov, W. Obretenov, G. Staikov, D. K. Roe and E. Budevski, J. Cryst. Growth **52** (1981) 761.
- 32) J. Q. Broughton et al., J. Chem. Phys. **74** (1981) 4029.
- 33) W. K. Burton and N. Cabrera, Disc. Faraday Soc. **5** (1949) 33.
- 34) H. J. Leamy, G. H. Gilmer and K. A. Jackson, in "*Surface Physics of Crystalline Materials*" ed. J. M. Blakeley (Academic Pr. 1975) p. 121.
- 35) S. W. Hde Haan et al., J. Cryst. Growth **24/25** (1974) 491.
- 36) G. M. Gilmer and K. A. Jackson, in "*Current Topics in Materials Science*" vol. 2 (1977) ed. E. Kaldis North Holland p. 79.
- 37) A. A. Chernov, "*Int. Conf. Crystal Growth*" ed. H. S. Peiser, Oxford (1967) p. 25.
- 38) F. L. Binsbergen, J. Cryst. Growth **13/14** (1972) 44.

- 39) H. J. Leamy and K. A. Jackson, J. Appl. Phys. **42** (1971) 2121.
- 40) G. H. Bilmer and P. Bennema, J. Cryst. Growth. **13/14** (1972) p. 48.
- 41) H. Müller-Krumbhaar, “*Monte Carlo Methods in Statistical Physics*” ed. K. Binder, [Springer (1979)] p. 261.
- 42) K. A. Jackson, Liquid Metals and Solidification A. S. M. 1988 p. 174.
- 43) J. W. Cahn, Acta. Met. **8** (1960) 554, **12** (1964) 1421.
- 44) D. E. Temkin, “*Crystallization Process*” Consaltant Bureau, New York (1966) p. 15.
- 45) A. Ueda, J. Takada and Y. Hiwatari, J. Phys. Soc. Japan **50** (1981) 307.
- 46) J. W. Gibbs, The Collected Works of J. W. Gibbs, vol. 1, Dover 1961 (original work 1878).
- 47) P. Curie, Bull. Soc. Miner. France **8** (1885) 145.
- 48) G. Wulff, Z. Kristallogr. **34** (1901) 449.
- 49) Landan-Lifshitz, “*Statistical Physics*”.
- 50) M. Bienfait and R. Kern, Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. **87** (1964) 604.
- 51) J. C. Heyraud and J. J. Métois, J. Cryst. Growth **50** (1980) 571.
- 52) T. Kuroda and R. Lacmann, J. Cryst. Growth **56** (1982) 189.
- 53) A. A. Chernov, J. Cryst. Growth **24/25** (1974) 11.
- 54) T. Kuroda, T. Irisawa and A. Ookawa, J. Cryst. Growth **42** (1977) 41.
- 55) W. W. Mullins, and R. F. Sekerka, J. Appl. Phys. **34** (1963) 323.
- 56) J. S. Langer and H. Müller-Krumbhaar, J. Cryst. Growth **42** (1977) 11.
- 57) Y. Sawada and H. Honjo, 物性究研**36-1** (1981) A 25, J. Cryst. Growth **58** (1982) 297.
- 58) K. Arakawa and K. Higuchi, J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. **II 4** (1952) 201.
- 59) S. C. Hardy and S. R. Coriel, J. Cryst. Growth **3/4** (1968) 569.
- 60) G. P. Ivantsov, Dokl. Acad. Nauk. SSSR **58** (1947) 567.
- 61) R. F. Sekerka et al., (1967) Westinghouse Research Lab. Report. CH3.
- 62) R. Trivedi, Acta. Met. **18** (1970) 287.
- 63) J. S. Langer, Rev. Mod. Phys **52** (1980) 1.
- 64) T. Gonda, J. Meteor. Soc. Japan **54** (1976) 233.
- 65) D. Nenow and V. Stoyanova, J. Cryst. Growth **41** (1977) 73.
- 66) V. W. Keller and J. Hallett, Proc. Conf. Cloud Physics and Atmospheric Electricity, Amer. Soc., Boston 1978, p. 109.
- 67) T. Kuroda, J. Meteor. Soc. Japan **60** (1982) 520.
- 68) 文献2) の p. 87.
- 69) K. Moriya, and T. Ogawa, J. Cryst. Growth **44** (1978) 53.

- 70) R. S. Wagner, Trans. Met. Soc. AIME **233** (1965) 1053.
- 71) E. I. Givargizov, J. Cryst. Growth **20** (1973) 217, **31** (1975) 20.
- 72) Ya. E. Gegugin and A. S. Dzuba, J. Cryst. Growth **52** (1981) 337.
- 73) T. Takahashi, in press in J. Cryst. Growth **60** (1982).
- 74) J. Seki and H. Hasegawa, Prog. Theor. Phys. **66** (1981) 903.
- 75) 小林禎作, 六花の美 (サイエンス社 1980) .
- 76) Y. Furukawa, J. Meteor. Soc. Japan **60** (1982) 535.
- 77) J. P. Hirth and G. M. Pound, *Condensation and Evaporation*. Pergamon, London (1963).
- 78) E. Kaldis, *Crystal Growth Theory and Techniques* vol. 1, ed. C. H. L. Goodman, Plenum Pr., London 1974.
- 79) F. C. Frank, J. Cryst. Growth **46** (1979) 591.