

- Theor. Phys. 51 (1974) 399. 小川 泰：物性研究 36 (1981) A2.
- 5) 中谷宇吉郎：雪（岩波書店，1938）〔岩波新書〕。
- 6) B. B. Mandelbrot: *Fractals; Form, Chance and Dimension* (Freeman, 1977). 森 肇：物性研究 36 (1981) A 76. 小川 泰：数理科学 19 (1981) 39.
- 7) 日本物理学会誌 36 (1981) 700.
- 8) 岩波文庫「寺田寅彦随筆集」第4巻 p. 30 より。

結晶成長における形の問題 —形態安定性—

北大・低温研 黒 田 登志雄

1. はじめに

過飽和状態の蒸気相，溶液相，あるいは過冷却融液相の中に秩序構造を持った結晶が出現し，それが成長する過程は典型的な非平衡現象である。結晶成長には，一般に，(1)環境相から結晶界面への原子，分子の拡散過程，(2)界面に到達した原子，分子が結晶相に組み込まれていく過程（界面成長カインेटィクス），(3)界面で発生した結晶化熱の輸送過程，の三つの過程が関連している。結晶成長の分野の課題の一つは，これらの過程を考慮して結晶の成長速度 R が結晶化の駆動力 $\Delta\mu$ （環境相と結晶相の化学ポテンシャルの差）にどのように依存するかを調べることである。ところで，我々は結晶という言葉から水晶，ガーネットなどの鉱物の外形の幾何学的規則正しさや，雪の繊細な形など，その“形”の美しさを思い浮かべることが多い。成長中の結晶がわずかな成長条件の違いによって千差万別の形をとることは良く知られている。しかしながら，いかなる仕組みで結晶の形が作りだされていくのかという点に関して我々の理解はまだ乏しい。したがって，結晶の形の決定の仕組みを明らかにすることは，結晶成長における魅力的な重要課題である。3章であつかう多面体結晶の界面安定性の例からもわかるように，千差万別の結晶の形は，最初に述べた成長の律速過程の中のいくつかが微妙に関連しあった結果として現われる。ラセン転位によるスパイラル成長の理論で有名な F. C. Frank の言葉を借りれば，“結晶の形を理解することは結晶成長を理解すること”なのである。

結晶の形を問題にする際には，環境相との熱平衡状態にある結晶の平衡形と，非平衡状態での成長の結果として定まる成長形とを区別する必要がある。2章で成長形の例を簡単に示し，その中の形態安定性の問題を3章でとりあげる。平衡形に関しては文献1)，2)を参照載きた

い。

2. 結晶の成長形

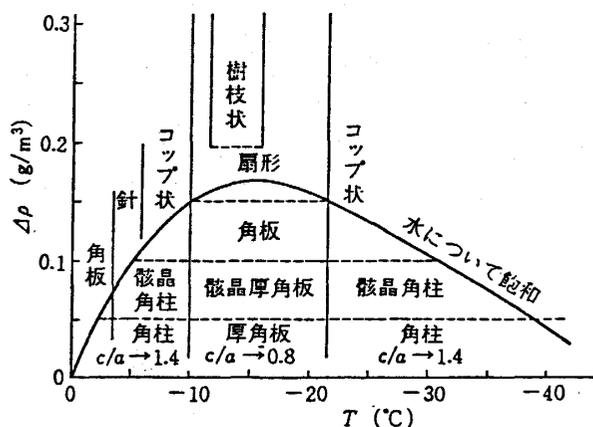
成長形の問題は、(1)晶相変化、(2)晶癖変化、(3)形態安定性の三つに大きく分けられる。

2.1. 晶相変化

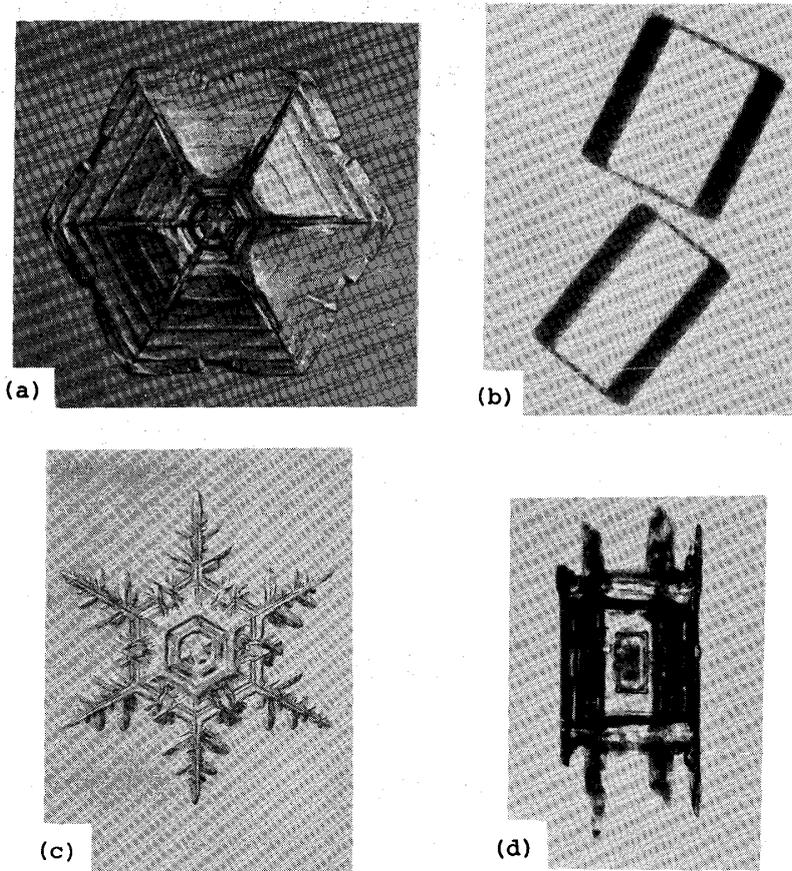
溶液成長や蒸気相成長の場合、融液成長と比べて界面の異方性が強いので多面体結晶が現われやすい。この多面体を構成する結晶面の種類の変化は晶相変化と呼ばれる。例えばヨウ化カリウム (KI) の結晶の場合、10%以下の低過飽和度溶液からは {100} 面で囲まれた正六面体結晶が成長するが、10%を超えると {100} 面に {111} 面が加わり、14%以上の過飽和度では {111} 面だけで囲まれた正八面体が現われる³⁾。この変化は、何らかの理由により、過飽和度の増加と共に {100} 面の成長速度に対する {111} 面の成長速度の比が小さくなるために起るのであるが、その理由は明らかではない。

2.2. 晶癖変化

第1図は単結晶雪の成長形と成長条件の関係を示す小林ダイアグラム⁴⁾である。雪の結晶の基本的な外形は、二つの {0001} 面と、それに垂直な六つの {10 $\bar{1}$ 0} 面で囲まれた多面体であるが、0°Cから-4°Cの温度では {0001} 面が大きく発達した六角板状結晶〔第2図(a)〕が成長し、-4°Cから-10°Cまでは {10 $\bar{1}$ 0} 面が発達した六角柱状結晶〔第2図(b)〕が成長し、-10°Cから-22°Cの間で再び板状になり、-22°C以下では柱状になる。このように多面体を構成する結晶面の種類は変わらずに、つまり晶相は変わらずに、面の相対的大きさの変化によって生ずる外形変化は晶癖変化と呼ばれる。最近、黒田、Lacmann は氷結晶の表面構造ならびに表面成長カイネティクスの温度依存性と結晶方位依存性の考察から雪の晶癖変化を説明している^{5,6)}。この問題については前回の研究会⁷⁾で述べたので本稿ではとりあげない。



第1図 単結晶雪の成長形と成長条件(温度 T , 氷に対する過剰水蒸気量 $\Delta\rho$) の関係を示す小林ダイアグラム。

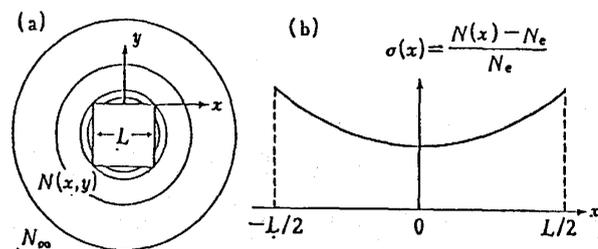


第2図 単結晶雪の成長形（古川義純）。
 (a) 六角板, (b) 六角柱, (c) 樹枝, (d) 六角柱の角の優先生長による針状結晶への移行。

2.3. 形態安定性

第1図に見られる単結晶雪の形のもう一つの特徴は形態安定性に関連している。すなわち、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〔第2図(a), (b)〕, 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, 多面体が不安定になり, 骸晶, 樹枝状結晶〔第2図(c)〕針状結晶〔第2図(d)〕などが出現する。

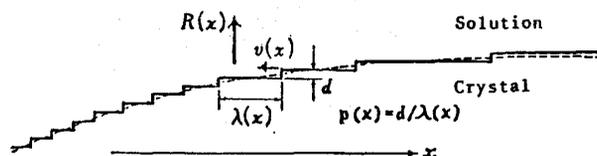
溶液成長の場合も同様に, 低過飽和度で安定に保たれた多面体結晶の界面も, 高過飽和度状態では角や稜



第3図 Berg効果の模式図。(a) 等濃度線と, (b) 界面における過飽和度の不均一。

の優先成長によって不安定になる。ところで、Berg は光の干渉を利用して溶液成長中の結晶のまわりの濃度分布を調べ、過飽和度 σ が結晶の角で最大、界面の中央で最小となることを見出した [Berg 効果⁸⁾ 第3図]。結晶化の駆動力は過飽和度が高い程大きいのであるから、界面に沿っての過飽和度の不均一が多面体結晶の形態不安定性の原因であることは明らかである。それでは低過飽和度で多面体を維持する仕掛け (安定化因子) は何であろうか。それは、ステップの分布から決まる界面の局所的な勾配 $p(x)$ [第4図] に依存した界面成長カイネティクスに関係して

いる。この問題を最初に理論的にとりあつかったのは Chernov⁹⁾ で、後に黒田、入沢、大川¹⁰⁾ が正六面体結晶について定量的な議論を行った。3章でこれらの考え方と結果を示す。



第4図 成長中の低指数面の断面図

本稿では、界面の異方性の強く現われた多面体結晶の形態安定性をあつかうが、他方、金属の固液界面のように異方性の弱い界面に生ずる凹凸に関する安定性の問題がある。後者をあつかった Mullins-Sekerka¹¹⁾ や Langer¹²⁾ の理論に見られるように、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で、主たる安定化因子は界面張力である。したがって、異方性の強い界面と弱い界面とでは界面の不安定化、安定化の主たる因子が異なることに注意する必要がある²⁾。

3. 多面体結晶の形態安定性¹⁰⁾

3.1. 安定成長のしくみ

界面上での過飽和度の不均一 [第4図] にもかかわらず低過飽和度の下では多面体結晶が相似形を維持しながら安定に成長するしくみと、その場合の解の求め方をまず述べる。

溶液中の溶質濃度 N あるいは過飽和度 $\sigma = (N - N_e) / N_e$ の分布は N についての Laplace の方程式

$$\Delta N = 0 \tag{1}$$

に従う。ここで N_e は平衡濃度である。(6)式を解く際の境界条件は、十分遠くの濃度 N_∞ あるいは過飽和度 $\sigma_\infty = (N_\infty - N_e) / N_e$ と、結晶界面での濃度勾配 $(\partial N / \partial n)_{int}$ が界面のいたる所で一定値 q をとるという条件である。

$$(\partial N/\partial n)_{\text{int}} = q \quad (2)$$

(2)の条件は、多面体が安定に成長する限り巨視的な拡散流から決まる界面の成長速度

$$R_D = \varrho D q \quad (3)$$

が界面上で場所に依らず一定である¹³⁾という状況に対応している。ただし、 q すなわち R_D はこの段階では未知のパラメータである。また ϱ は結晶の分子体積、 D は溶質分子の溶液中での拡散係数である。

こうして一組の境界条件 (σ_∞, q) に対して得られた界面上の過飽和度分布 $\sigma_{\text{int}}(x; \sigma_\infty, q)$ は第3図に示したように面上で一様でなく、結晶の角で最大、面の中央で最小となる。

次に、このような不均一な過飽和度分布の下での微視的な界面成長カインेटィクスから決まる成長速度 R_K を考える。多面体を構成する低指数の結晶界面は、種結晶から引き継がれて面の中央附近に顔を出したラセン転位、あるいは過飽和度の高い結晶の角での二次元核形成によって供給されたステップの面に沿った移動によって成長する(第4図)。このような沿面成長による局所的な成長速度 $R(x)$ は次のように表わされる。

$$R(x) = \beta(p(x)) \sigma(x) \quad (4)$$

ここで $\beta(p(x))$ はカインेटィック係数(単位過飽和度あたりの成長速度)と呼ばれ、局所的な勾配 $p(x)$ の増加関数である。なぜならば、勾配が大きい所は、分子の吸い込み口であるステップの密度が高いからである。ただし、ステップ間隔 $\lambda(x)$ が分子の表面拡散距離 λ_s (格子定数の10~100倍)程度になると、つまり勾配が $p_1 \approx 10^{-2} \sim 10^{-3}$ rad程度になると、隣りあうステップ同志が分子を奪いあうために $\beta(p(x))$ は $p(x)$ の増加に対して頭打ちとなる。したがって、 $\beta(p(x))$ が $p(x)$ に依存する範囲($\lambda(x) \gg \lambda_s, p(x) \ll p_1$)では $\sigma(x)$ が最小になる界面の中央で勾配 $|p(x)|$ が最大となることで界面上の過飽和度の不均一が相殺されて、局所的な成長速度 $R_K(x)$ が場所によらず面全体に共通になりうる。

$$R(x) = R_K = \text{一定} \quad (5)$$

具体的には、ラセン転位によるスパイラル成長の場合は界面の中央から外に向う($x: 0 \rightarrow 1$)ステップが $\sigma(x)$ の増加によって速度を増し、外へ行くほどステップ間隔を拡げる形で〔第5図(a)の左の結晶外形〕、また二次元核成長の場合は結晶の角から中央へ向う($x: 1 \rightarrow 0$)ステップの速度が次第に小さくなり中央附近でステップ間隔を縮める形で〔第5図(a)の右の結晶外

形] (5)式の関係が実現される。すなわち、界面上の過飽和度の不均一が界面の中央附近のわずかな凹凸によって相殺されて、巨視的には多面体が維持される。

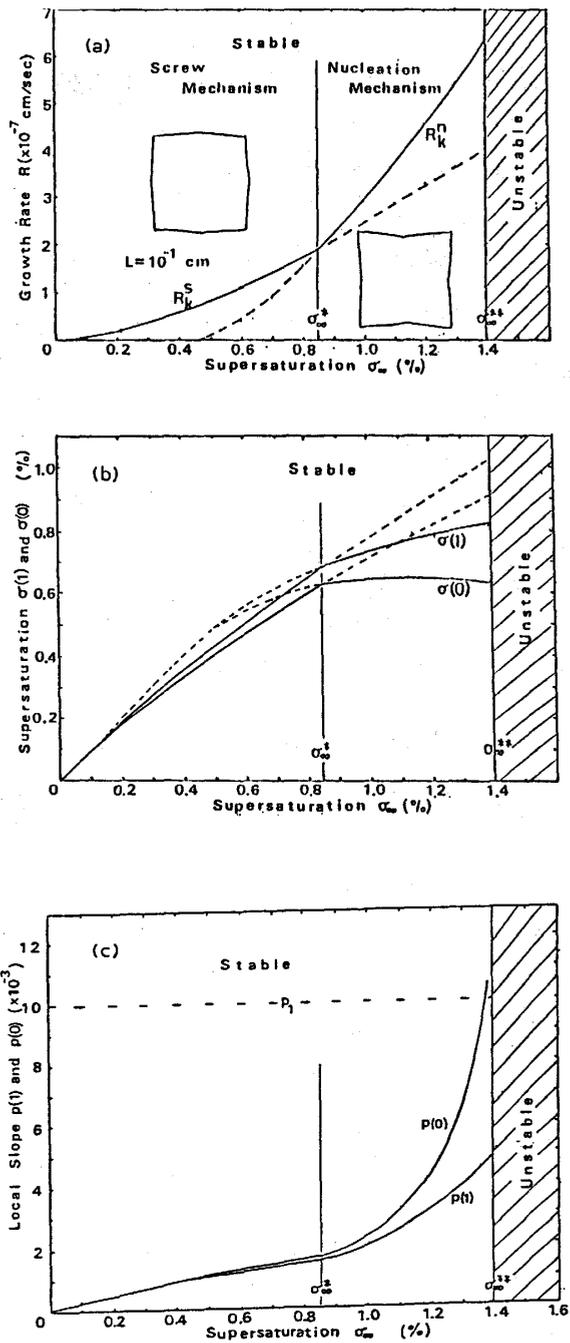
3.2. 安定成長の成長速度と微視的な界面の形

ところで、界面に共通な微視的成長速度 $R_K(\sigma_\infty, q)$ の値はステップの供給源のある場所の過飽和度、すなわちラセン転位による成長の場合は界面中央の $\sigma_{int}(0; \sigma_\infty, q)$ によって、二次元核成長の場合は結晶の角の $\sigma_{int}(1; \sigma_\infty, q)$ によって決まる。したがって $R_K(\sigma_\infty, q)$ は σ_∞ と q に依存する。この界面成長カインेटクスから決まる微視的成長速度 R_K は、溶液から界面へ向う拡散流から決まる巨視的成長速度 $R_D = \Omega D q$ と等しくなければならない。すなわち、

$$R_D(q) = R_K(\sigma_\infty, q, L) = R(\sigma_\infty, L). \quad (6)$$

解が自己矛盾を含まないための条件(6)から、未知のパラメータ q 、すなわち安定成長の成長速度 R 、が十分遠くの過飽和度 σ_∞ と結晶の大きさ L の関数として求まる。また、(4)、(5)、(6)式から安定成長における界面の微視的な形 $|p(x)|$ が決まる。

第5図は、一辺が1mm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 、

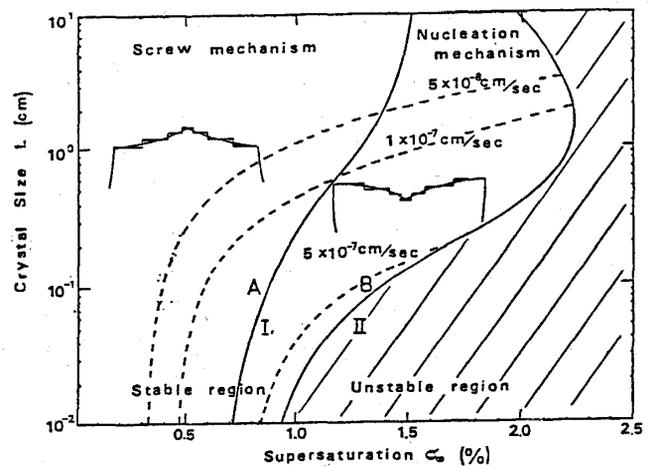


第5図 過飽和度(結晶から十分遠方での) σ_∞ に対する一辺が1mmの正六面体結晶の成長の様子。
 (a) ラセン機構による成長速度 R^{screw} と二次元核形成による成長速度 $R^{\text{Nucleation}}$ 。
 (b) 界面の中央の過飽和度 $\sigma(0)$ と角の過飽和度 $\sigma(1)$ 。
 (c) 界面の中央の勾配 $p(0)$ と角の勾配 $p(1)$ 。

(b)界面上の局所的な過飽和度 $\sigma(0)$, $\sigma(1)$, ならびに(c)界面の局所的な傾き $p(0)$, $p(1)$ 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になわれているが、 σ_∞ の増加につれて $\sigma(1)$ が増大し、不均一($\sigma(1) - \sigma(0)$)も増す〔第5図(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〔第5図(a)〕。更に σ_∞ が増加すると、結晶の角での二次元核形成頻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〔第5図(c)〕。ただし、 $p(0)$ の大きさは高々 $p_1 = 10^{-2}$ 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。

3.3. 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。第6図は、 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。¹⁰⁾



第6図 十分遠方の過飽和度 σ_∞ と結晶の大きさ L に依存した安定成長機構の区分(曲線 I)と、安定成長の限界(曲線 II)。

第2図の写真は北大・低温研、古川義純氏から拝借した。ここに御礼申し上げる。

文 献

- 1) 大川章哉：「結晶成長」裳華房(1977).
- 2) 黒田登志雄：固体物理 16 (1981) 63.
- 3) M. Bienfait et al: *Adsorption et Croissance Cristalline*, ed. R. Kern (C. N. R. S., Paris, 1965) p. 513.
- 4) T. Kobayashi: *Phil. Mag.* 6 (1961) 1363.
- 5) T. Kuroda and R. Lacmann: 日本結晶成長学会誌 6 (1979) 51.
- 6) T. Kuroda and R. Lacmann: *J. Crystal Growth* 56 (1982) 189.

本庄春雄, 沢田康次

- 7) 黒田登志雄: 物性研究 36-1 (1981) A17.
- 8) W. F. Berg: Proc. Roy. Soc. A164 (1938) 79.
- 9) A. A. Chernov: J. Crystal Growth 24/25 (1974) 11.
- 10) T. Kuroda, T. Irisawa and A. Ookawa: J. Crystal Growth 42 (1977) 41; 日本結晶成長学会誌 6 (1979) 43.
- 11) W. W. Mullins and R. F. Sekerka: J. Appl. Phys. 34 (1963) 323; ibid 35 (1964) 444.
- 12) J. S. Langer: Rev. Mod. Phys. 52 (1980) 1.
- 13) A. Seeger: Phil. Mag. 44 (1953) 1.

結晶成長の形態に対する界面活性剤の影響

東北大通研 本庄春雄, 沢田康次

界面活性剤を含む水溶液から成長する樹枝状結晶

(1) 結晶成長に対する界面活性剤の影響

過飽和水溶液からの結晶成長において、過飽和度 σ を大きくしていくと、bulky crystal-hopper crystal-dendritic crystal と大きな形態変化が観察される。また、dendrite 領域においても σ を大きくしていくと、結晶の成長軸が転移する領域があり、そのとき、成長形態に特異な変化が生じる。例えば、 NH_4Cl 水溶液からの樹枝状結晶成長において、 $\langle 100 \rangle$ 成長方向から $\langle 110 \rangle$ 成長方向に転移するとき、 $\langle 100 \rangle$ 方向の枝と、 $\langle 110 \rangle$ 方向の枝が混在する場合 (tip-splitting 領域¹⁾) がそれである。

以上の変化は、過飽和度 σ を変化させることによって観察され得るが、 NH_4Cl 水溶液はdendrite になり易い為、bulky crystal, hopper crystal の観察が難しい。また、過飽和度 σ の変化に伴う成長速度 v の変化は大きく、tip-splitting 領域での成長速度は、顕微鏡観察を困難にする程の速さになってしまう。

一般に、界面活性剤を含む過飽和水溶液からの結晶成長においては、bulky crystal が成長し易いが²⁾ 界面活性剤を混入させた本実験において tip-splitting 領域が、成長速度 v の比較的小さいところで現われることがわかった。即ち、界面活性剤を混入した場合、結晶成長形態の大部分の変化が、成長速度 v がそれ程大きくならないうちに、観察され得る。