

無機物質の結晶成長について

高 木 秀 夫

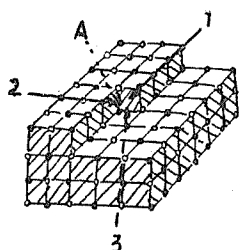
§ 1. 緒 論

1949年4月に結晶成長に関する學會が Faraday Society によつて催され、その成果の結果引續き9月には Bristol 大學で Summer School が開かれた。その際結晶成長の古典理論と幾つかの新しい發展が再検討され、Frank¹⁾の螺旋轉位による結晶成長の説も討論された。丁度その時それを裏書する螺旋轉位が見られる實驗結果が Griffin²⁾によつてもたらされ、理論が實驗により後から立證されると言う劇的場面を生じた。それ以來澤山の同様な實驗結果が次々と發表され、理論も發展されている。そもそも轉位論³⁾は金屬結晶の塑性變形を説明するために約二十年前から提唱され發展しているのであるが、この轉位には Taylor 型の刃轉位と Burgers 型の螺旋轉位が考えられていて、この後者の轉位が觀察されたわけで轉位論に確固たる根據を與えた。

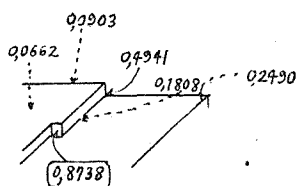
結晶の成長は熔融狀態から凝固成長する場合も多いが、理論的には十分論ぜられていない。今迄の理論は蒸氣或は稀薄な溶液から結晶が成長する場合を取扱っている。我々も以下後者の場合を論ずることにする。この場合結晶面上では過飽和度は凡て一定であると考えられる。過飽和度が特に大で局部的に過飽和度が違つている場合は所謂樹枝狀結晶が成長する。この成長は結晶方向が大きく問題となり、結晶の角等が他の場所より早く成長し長い突出部を形成し、樹枝狀に迄發展することになる。こゝでは樹枝狀の芽が出來ない正常な結晶形に成長する場合を論ずる。これについて二つに大きく分けて考察したい。一つは理想的な完全結晶についての成長理論で古くは Gibbs⁴⁾ (1878)、1920年より現在迄主として Kossel⁵⁾、Stranski⁶⁾、Volmer⁷⁾、Brandes⁸⁾、Becker 及び Döring⁹⁾、Frenkel¹⁰⁾、並びに Burton 及び Cabrera¹¹⁾により發展された。他の一つは不完全結晶の成長理論で、先に述べた劇的場面を生じた一連の研究で、主として Burton, Cabrera 及び Frank¹²⁾が前者の理論に立脚して理論の發展を進めた。従つて兩者共に一つの暗黙の假定があり、それは原子の性質として平滑な結晶面が平衡狀態として存在すると言うことである。この點について最近 Burton, Cabrera 及び Frank¹²⁾は理論的に究明している。

§ 2. 完全結晶の結晶面

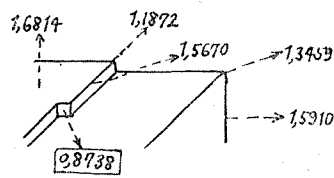
初期の研究として Kossel 及び Stranski はイオン結晶を取扱い、個々のイオンの固着の仕事を計算した。Kossel は、一兩種イオン間の靜電氣的相互作用のエネルギーのみを考慮し、第1圖に示す如き(100)面に一個のイオンを固着するとき作用する他のイオンを三つの群に分け、第一群は1の矢で示すイオンの鎖、第二群は2の矢で示すイオン層、第三群は3の矢で示す完成されたイオン層が澤山重ねられた部分とする。A點にイオンを置いたときこれら三群との相互作用



第1圖 岩鹽格子の構造



第2圖 岩鹽結晶に於ける
イオンの配置方法

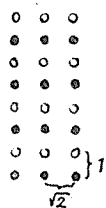


第3圖 岩鹽に於ける溶解過程

用により得られるエネルギーをそれぞれ ϕ' , ϕ'' 及び ϕ''' とすると,

$$\phi' = 0.69315, \phi'' = 0.1144, \phi''' = 0.0662$$

を得る. 但しこれらのエネルギーの単位として一對のイオンを分離するに必要なエネルギーを採つた. 三者を合計すると 0.8738 となり, A 點にイオンを外から固着させるときに得られるエネルギーとなる. この組合せによつて結晶面の色々な席に於ける値が得られ第2圖に示す. この値はイオンの種類に關しない. 従つて兩種イオンをA點に附加する Madelung 恒数は 1.7476 となり, 岩鹽の場合 4.45 eV である. 第2圖のエネルギー値を比較すると A 點が一番大きく, 一番附き易い事が考えられ, 従つて鎖が一番早く完成され次に新しい鎖が作られる. このことから一度イオン層の二次元核が出来るとこれに續いて成長が容易に起るが, 何等かの機會で次の二次元核が出来る迄は長い休止が起ることが考えられる. 序に溶解するときの過程を示すと第3圖の如く, 最も容易に起る過程は不完全なイオン鎖に對してであり, 最も困難なのは完成されたイオン層であつて完全な結晶面がこの場合も残ることになる. 第1圖のA點は成長の際には最も固着しやすく, 溶解の場合にも最も離脱しやすい席で, 他の型の結晶例えば分子結晶に於ても結晶面に於ける成長に最も重要な席であるので“交換の席”或は“Kossel”の席と呼ばれる. 或は單に“kink”と呼ぶ. さて以上は (100) 面について考察されたが, (110) 面で滑かな面を考えると第4圖の如きイオンの

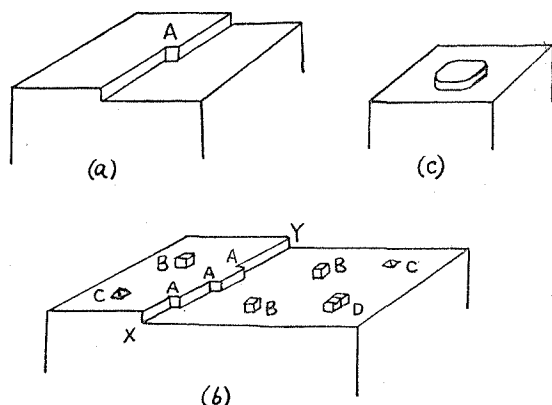


第4圖 岩鹽
の(110)面の
イオン配置

の鎖が考えられ, 隣の鎖とは同種のイオンが接するので反撥し固着しにくい. 又 (111) 面では同種のためのイオン層が交互に重なることになつて非常に固着しにくい. 實際の結晶成長の過程にてこれら (110) 及び (111) の面は實在するので, (110)面は立方體の稜が, (111)面は立方體の角が微視的に配列されているとの考えもある. Stranski はイオン間の静電氣的引力によるエネルギー以外にイオンの大きさを顧慮することにより考えられる斥力のエネルギー, a/r^9 を計算に入れより合理的な値を得た. Kossel の値に比較し凡て幾らか低い値を得ているが, 値の順序に變りない. 彼等はイオン結晶の場合を計算したが, 他の型の結晶につい

ても, 例えば分子結晶につき Mackenzie¹³⁾ は二三の結晶格子について結晶面上の色々な席に對する固着のエネルギーを計算している. 併し以上は凡て靜力學的考察であり, 實際には熱振動により分子がポテンシャルの高い色々な席に移動し, その分布が問題となる. 即ち Boltzmann の統計力學的考察をする必要がある. この際に必要なポテンシャルの値は上記の研究にて求められ

ているわけである。次に Burton 及び Cabrera の研究を述べる。



第5圖 結晶表面の状態の模型
a 低温の場合 b 高温の場合
c 二次元核

今ある結晶の一結晶面の様子を第5圖bに示す。XYは一分子層の一階段で“step”と呼ぶ。Aはkinkでこれに分子が固着することが繰返されて新しい層が構成されるので、この大切な操作を“Kosselの繰返し操作”と呼んでいる。このkinkに一個の分子が蒸気より固着して得られるエネルギーは蒸發熱 W に等しい。今蒸氣或は稀薄な溶液と平衡にあるとし、温度が上昇した場合次の二つの變化が考えられる。

(i) 第5圖のBにて示された吸着分子がいくつか表面に現れる。席Bとkinkとのポテンシャルの差を W_s とすると吸着分子にて占められる席の割合 n_s は近似的に

$$n_s = \exp(-W_s/kT) \quad (1)$$

にて與えられる。 k はボルツマン常數、 T は絶對温度である。Mackenzieの計算によると分子結晶の場合分子間の交互作用のエネルギーを $ar^{-12} - br^{-6}$ の型とすると、 $W_s \sim 0.4W$ である。同様に表面の空席Cも同數だけ存在し、又二個くつ着いた吸着分子Dや二個くつ着いた空席等もより少なくなるが存在することが判る。

(ii) kinkの數が増加する。併しstepの數は増さない。何故ならこの數が増すことによるエントロピーの増加は著しく内部エネルギーの増大をもたらすからである。kinkの數の問題であるが、一stepの一つの席にkinkを作る確率 n は

$$n = \exp(-w/kT) \quad (2)$$

で示される。 w は一つのkinkを作るに要するエネルギーで、前出の分子結晶で面心立方格子の(111)面の場合、稠密な方向のstepに於けるその値は $w \sim \frac{1}{12}W$ と評價された。

この際kinkの密度は相當高く、蒸氣より成長出来る最低温度を蒸氣壓が 10^{-10} 氣壓を示す温度とすると、 $W/kT = 23$ 、従つて $w/kT \sim 2$ となり、kinkの數は三乃至四原子互に一個のkinkが存在することになる。この際單一の吸着分子Bの出来る確率は(1)式より 10^{-4} となり非常に小さい。

次に最初 Volmer によつて強調された表面擴散の問題を考察する。吸着分子の平均移動距離 x_s を求める。Einsteinの式に従えば

$$x_s^2 = D_s \tau_s$$

で、 D_s は擴散係數であり、 τ_s は吸着分子が蒸發する迄の平均壽命であり、それぞれ

$$D_s = a^2 \nu' \exp(-U_s/kT),$$

$$1/\tau_s = \nu \exp(-W_s'/kT)$$

で示される。ここに U_s は吸着分子が隣りの席に移動するときの活性化エネルギーであり、 W_s' は吸着エネルギーで、 $W_s' = W - W_s$ であり、 ν 及び ν' は熟れも原子の振動数 ($10^{13}/\text{sec}$) の大ききで複雑な分子では違っているが、単原子分子の場合は $\nu \sim \nu'$ と考えてよい。故に

$$x_s = a \exp\{(W_s' - U_s)/kT\} \quad (3)$$

となる。前例の場合 x_s/a は数百となる ($U_s \sim W/20$)。従つて蒸気より成長する場合直接蒸気から特定の點に單位時間に到達する數は表面擴散にて間接に到達する數に比し非常に小さい事が言える。以上の結果を綜合すると、kink の數は非常に多く、表面擴散の距離が大きいから Kossel の繰返し操作は非常に容易である。蒸気と平衡状態にあれば分子はこの kink に同じ頻度を以つて固着し又遊離する。遊離する速度は唯温度にのみ依存するが、固着の速度は蒸気の濃度、尙詳しく言えば吸着分子の濃度に比例する。故に蒸気が過飽和の状態になると固着する方が多くなり成長が進む。

最後に緒論の終に述べた暗黙の假定、即ちある特定の平滑な結晶面の存在に關して Burton, Cabrera 及び Frank が研究した結果を簡単に述べる。第 5 圖に示した特異點 B, C, D 等は温度が十分低いときは數が少く、(1)式の如く表わせるが、温度が高くなるとそれら相互の作用を考える必要が生じ、所謂協力現象として取扱ふ必要がある。これには所謂二次元の Ising 模型を用いて既に強磁性の協力現象が取扱われている方法を應用した。そして強磁性の臨界温度、即ち Curie 點に相應して結晶面に臨界温度が存在することになり、その温度以上では特異點の數が急速に増大する。この臨界温度を“表面融解温度”と呼んでいる。この温度は普通の融點と同じ程度の大きさであるが、面指數の高い結晶面程低い。従つて温度が上昇すると表面融解温度の低い面は急速に成長して行くことになり、結局消滅することになつて、その保持される温度より表面融解温度の高い面が残ることになる。その結果結晶成長の問題はその面指數の低い残つた面と蒸気或は溶液の過飽和度との問題になる。

§ 3. 表面核と完全結晶の成長理論

以上の考察により主要面に圍まれた完全結晶が存在することになる。尙成長が進行するためには新しく一分子層の島が出来ないといけない(第 5 圖 c)。

Gibbs が始めてこの點を指摘し、これを水滴の生成と同じように考えた。少し形を整えたのは Volmer で、彼は前述の如く吸着層の説を唱え、吸着分子が結晶表面上を自由に動き廻り、それらの非弾性的衝突の結果二次元核が出来るとし、この核の出現頻度が結晶成長に決定的な役割を果すと考えた。吸着層のポテンシャルは結晶面により違つていて、それぞれ $A_1, A_2, \dots$ とし、その大體の大きさは蒸發熱 λ の半分と假定する。吸着層の平均の濃度をそれぞれ $C_1, C_2, \dots$ とすると

$$C_1/C_2 = \exp(A_1 - A_2)/RT$$

と考えられる。結晶の成長速度をそれぞれ $v_1, v_2, \dots$ とし、面の濃度の n 乗に比例するとすれば

$$v_1/v_2 = a (C_1/C_2)^n = a \exp\{n(A_1 - A_2)/RT\}$$

ここに a は比例常数、 n は 1 より大きい正数とする。ここで A_1/A_2 は比表面エネルギーの比 σ_1/σ_2 に等しいと假定すると、岩鹽の場合後者の値は Born 及び Stern により求められてあるから結晶の成長速度の比が求められる。岩鹽の (100) と (110) 面について比較する。 $A_1/A_2 = \sigma_{(100)}/\sigma_{(110)} = 2.7$, $v_1/v_2 \sim a \exp\{n\lambda(1 - 1/2.7)/2RT\} \sim a \exp(n\lambda/3RT)$ となり、大體常溫に於て $v_1/v_2 > \sigma^3 \sim 20$ となる。

次に Brandes 等はこの理論を發展し、成長し得る臨界の二次元核の大きさとそれを作る仕事を求めた。これらの結果はその後の研究者に受継がれているので、最近の Burton 及び Cabrera の表現にて説明する。

一分子層の島はその周囲の自由エネルギーのため、無限に廣い結晶面よりも蒸氣壓は高い。即ちある過飽和度に應じて臨界の大きさが存在することになる。簡單のためこの島を圓形とし半径を r とすると、その核は蒸氣と不安定の平衡にあり、 r より大きくなると核は成長し大きくなり、小さいと蒸發し消滅する。さて平衡蒸氣壓を p_0 , 過飽和蒸氣壓を p とし、 $\alpha = p/p_0$ (飽和比) とする。且つ周囲の自由エネルギーを分子當り $\phi/2$ とすれば、半径 r の step より蒸發する速度は核の存在のため

$$\exp(a\phi/2rkT)$$

倍に増加する。一方分子が核に到達する速度は平衡蒸氣壓の下でのその α 倍である。従つて

$$\alpha = \exp(a\phi/2rkT)$$

$$\therefore r = a\phi/2kT \ln \alpha. \quad (4)$$

この r を臨界核の半径と呼ぶ。 ϕ は荒い近似では結晶に於ける隣接分子間の結合エネルギーに等しい。即ち一分子の蒸發エネルギー W の約 $1/6$ と評價される。この臨界核の出来る確率は $\exp(-A_0/kT)$ と置くことが出来る。 A_0 は臨界核の全周囲自由エネルギーの半分である。

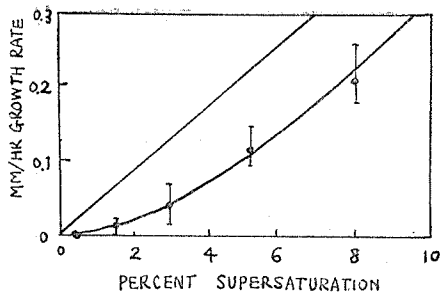
$$A_0 = \pi r \phi/2 \sim \phi^2/2kT \ln \alpha. \quad (5)$$

故に臨界核の出来る速度は

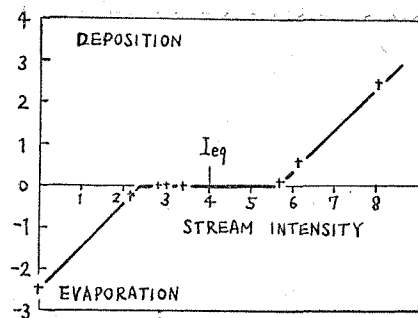
$$Z (S/s_0) \exp(-A_0/kT) \quad (6)$$

で與えられる。ここに S は考えている結晶表面の面積、 s_0 は一分子當りの面積、 Z は表面の一格点に蒸氣から分子が到達する頻度であるが、これは濃密な状態でさえ 10^{13} を越えることは出来ない。1 mm の程度の大きさの結晶に於ては、指數以外の數値は 10^{27} 以下となり、實際には 10^{22} 位である。 10^{-3} 層/秒 (1μ /月) の相當な成長速度に對しては $\ln \alpha \sim (\phi/kT)^2/57.5$, $\phi/kT = W/6kT = 23/6 = 3.8$ を代入すると、 $\alpha = 1.28$, 即ち 28% の過飽和度が必要である。(6) 式から判ることは核の生成速度は過飽和度に極めて敏感であることで、例えば上の 28% の過飽和度を 25%, 20% と下げると、 10^{-3} 層/秒であつた成長速度は 10^{-7} 層/秒、 10^{-13} 層/秒と對應し著しく變化する。

Volmer と Schulze¹⁴⁾ はこの結果を證明しようと考えて非常に豫想に反した結果を得た。過



第6圖 I_2 結晶の $0^\circ C$ の蒸気から成長する速度。直線: Hertz の法則。曲線: (11)式, $\beta=0.4$, $\sigma_1=0.1$. (Volmer及びSchulze)



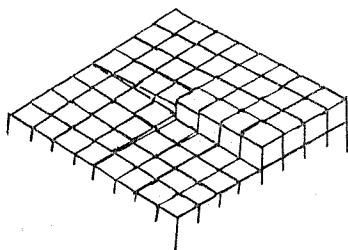
第7圖 $22.9^\circ C$ に於ける HgI_2 の成長速度及び蒸発速度と蒸気流の強さとの関係。Ieqは飽和蒸気分子が表面に當る流れの強さである。縦軸及び横軸は任意の単位である。(Haward)

飽和蒸気中の結晶沃素の成長速度の研究で、第6圖に示す如く、既に2%以上の過飽和で相當の成長速度を示し、而もその過飽和度と直線的關係にある。2%以下でも尙成長が見られるが直線關係からづれている、(6)では全然説明がつかない。

この方面の研究は非常に少いのであるが、Haward¹⁵⁾の研究は、上の研究に反し、表面核生成の理論によく對應しているように思われる。その研究結果の一つ、 HgI_2 の測定結果を第7圖に示した。金屬表面に昇華可能な HgI_2 を豫め結晶させておき、 $22.9^\circ C$ に於いて蒸気流を當て、その流れを加減し成長速度或は蒸発速度を秤量法を用いて求めた。約40%以上の過飽和度或は subsaturation に對應する蒸気流でないと成長も蒸發も殆ど起らない。そしてそれらの速度は40%の臨界値からの過剩飽和度或は不足した subsaturation に比例しているようにも見えるが、この結果には装置等に關する補正誤差を含んでいるので嚴密なことは云えないが、まづまづ満足な結果と言えよう。

§ 4. 不完全結晶の成長

既に述べた如く塑性の研究より、一般に結晶には非常に澤山の轉位があると考えられている。轉位に及び螺旋の二種の基本型がある。螺旋轉位の端を含む主要な結晶表面を第8圖に示す。



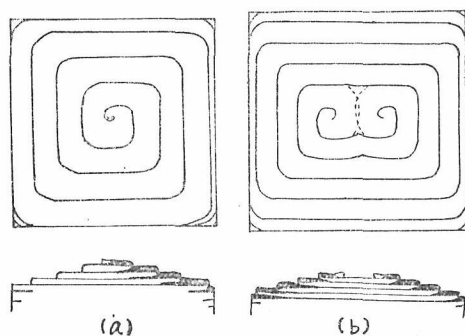
第8圖 結晶表面に現れた螺旋轉位
小さい立方體は1個の分子を表わす

一分子間隔の螺旋階段である。若しこのような結晶面があれば、表面に表れている step に分子が固着することにより螺旋階段を上へ繼ぎ足す如く成長が起ることが考えられ、Frank により始めて提唱された。その後これに關する kinetics の理論が出たが、これは次節に述べる。

今、丁度飽和している環境に第8圖に示す如き唯一つの螺旋轉位があるとし、その step は殆ど直線で結晶面の周邊迄走つているとする。次に過飽和になつたとすると、この step に存在する非常に澤山な kink に表面擴散により分子が固着し、step が前進するが、中心に近い所は曲率半径が小さく

なり、前進が遅れることになる（この詳細は次節に述べる）。結局この step は螺旋轉位の中心を中心とした末擴がりの成長螺旋圖形を示すことになる。この螺旋圖形は圓對稱を持つ場合と角型螺旋を示す場合とある（第9圖(a)）。後者の生因を少し考察すると、step が稠密な方向に平行であるとき、kink の数が比較的少なく、従つて成長が遅れることによると一應理解されるが、表面擴散距離 λ_s は蒸氣より成長する場合 kink 間の距離に比し遙に大きいから、step の前進速度は step の方位に餘り關係しないことになる。若し溶液から成長する場合には λ_s は意味を失い、結晶表面に於ける溶液の境界層の厚さによつて置き換えられる。十分低温になると稠密な step に於ける kink 間の距離がこの厚さより大きくなり、前進速度が減少し、多角形の螺旋が出來上ることになる。多角形の角の所は勿論臨界核の半径 ρ_c (4式)の r で示されている)より大きい曲率半径を持つが巨視的には鋭い。成長螺旋の step 間の距離は、後で述べるが、 $4\pi\rho_c$ の大きさを持つから過飽和度に逆比例する。従つてこの成長螺旋は巨視的には殆ど平面に近い圓錐或は解錐で、一般に1%の過飽和度につき約1分の傾となる。

次に上述の議論は唯一つの轉位が存在する場合であるが、異符號、即ち捲の反對の一對の轉位が $2\pi\rho_c$ に比し大きい隔りを以つて存在するとき、第9圖(b)に示す如く、成長螺旋は途中で

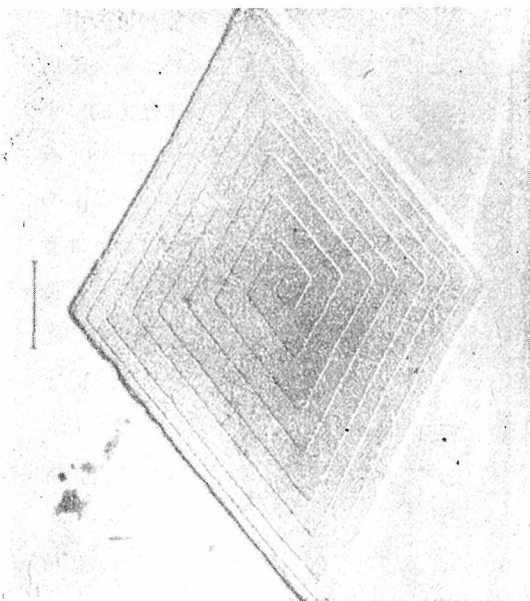


第9圖 結晶表面の成長螺旋と成長角錐。
(a). 1個の螺旋轉位が存在する場合。
(b). 2個の逆符號の螺旋轉位が存在する場合。



第10圖 綠柱石 ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) の $(10\bar{1}0)$
表面上の成長螺旋(Griffin)六方軸 $\longleftrightarrow$

それから先は閉曲線の段丘からなる圓錐或は角錐となる。Griffin²⁾の求めた綠柱石(六方晶)の柱面 $(10\bar{1}0)$ の成長螺旋を第10圖に示したが、丁度この異符號の螺旋轉位から成長したものと考えられる。彼は單一層の成長螺旋を見んものと考え、初めてそれを觀察した人である。この單一層の高さは $8\text{\AA}$ であるから、これが見えたのは或種の局部的な自然腐蝕に因るものであると考えられている。次に簡単な例は Dawson 及び Vand¹⁰⁾により研究された、輕油中で溶液から成長させた長鎖パラフィン結晶 ($n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$) の場合(第11圖)で、人工的に作られた最初のものであり單一層の高さは $50\text{\AA}$ であるから、パラジウムで影付けることにより直接電子顯微鏡で容易に見られる。今一つ有名な例は炭化珪素 (SiC , 六方晶) で低倍率の擴大鏡或は肉眼でも見られる。成長痕跡は既に 1929 年に Menzies 及び Sloat¹⁷⁾ により見出されていた。最近 Verma¹⁸⁾ 及び

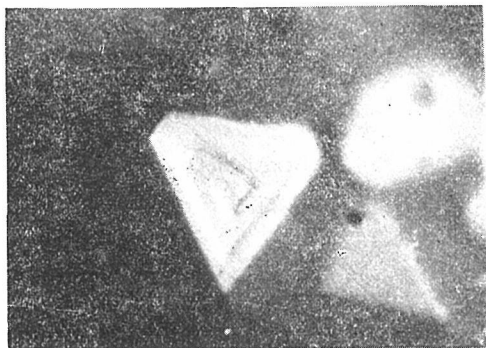


第11圖 長鎖パラフィン結晶 $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ の(001)表面上の成長螺旋 (Dawson 及び Vand)

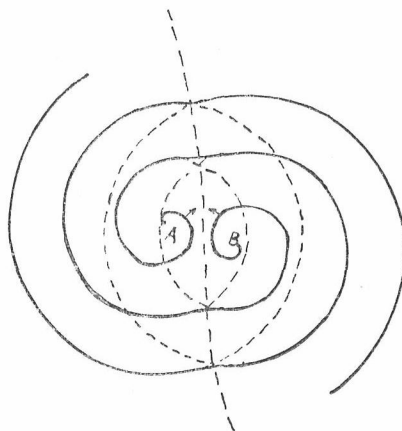


第12圖 カーボランダム結晶の(0001)表面上の成長螺旋 (Verma)

Amelinckx¹⁹⁾は軽く銀付をし、(0001)面を位相差顕微鏡を用い、遙に小さい成長螺旋を観察した(第12圖)。単一層の高さは普通 $15 \text{ \AA}$ であるが、multiple-beam interferometry によりその程度の高さの step であることを確めた。その他雲母²⁰⁾、ルビー²¹⁾、赤鉄礦²²⁾、燐灰石²³⁾、水晶^{24,25)}、アルミナ結晶²⁶⁾ 等矢次早に興味ある成長螺旋が観察されている。當大學の岩瀬、高田兩氏はヘマタイト結晶の成長螺旋を観察している(第13圖)。

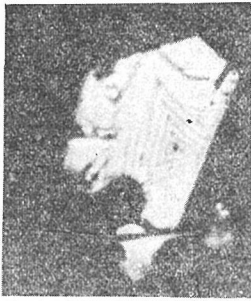


第13圖 硝子より析出したヘマタイト結晶の成長螺旋(岩瀬、高田)



第14圖 2個の同符號の螺旋轉位が存在する場合、 $AB > 2\pi\rho_c$

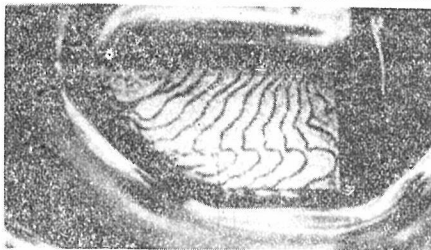
若し第一の轉位の中心に於ける過飽和度が第二の中心に於けるよりも僅か高いときは、第二の領域は次第に縮小され、第一の成長螺旋のみが見られるようになる (Dominating)。同符號の二個の轉位が $2\pi\rho_c$ より離れていれば、第14圖の如く二重の成長螺旋が見られるし、 $2\pi\rho_c$ より近付いて居れば二倍の強さを持つ一個の轉位の如く振う (Co-operating)。協力する一組の轉位は單一の場合の二倍の前進速度を持つ。



第15圖 析出によつて生じた金結晶の(111)表面上の成長螺旋(Amelinckx)

純金属については、単一層の step の高さが小さいので困難であるが、最近 Amelinckx 等²⁶⁾は鍍金液からの析出により得られた極めて小さい(5~40 μ)、而も薄い金の結晶の(111)面に金属顕微鏡を用いて、その存在を確認した(第15圖)。この際 step の高さは数百 Å であつた。注目されることは、SiC の結晶にも見られたことであるが成長螺旋の中心部に噴火口が認められることで、これについては Frank²⁷⁾が議論している。

更に Forty²⁸⁾ は昇華により得られたマグネシウム及びカドミウムの結晶に位相差顕微鏡を用いて成長螺旋を見出している。極く最近 Forty 及び Frank²⁹⁾ は銀の過飽和蒸氣中にて結晶を成長せしめ、完全に単原子層の成長螺旋を見出したが注目すべきことである。もう一つ興味深いことは成長の途中わづかな塑性變形を與え、轉位を単一層だけ移動させた寫眞を撮つてゐることである(第16圖)。



第16圖 氣相より生じた銀結晶
上圖；(111)表面上の成長螺旋。下圖；(100)表面上に於いて觀察された、成長途中に起つた slip による螺旋の亂れ。
(Forty 及び Frank)

§ 5. 不完全結晶の成長理論

前節に成長螺旋の形狀及びそれらの相互作用等について論じたが、その成長に関する Burton, Cabrera 及び Frank¹²⁾の kinetics の理論を紹介する。

最初直線の step の前進速度 v_0 を考える。この step の兩側にそれぞれ表面擴散による平均移動距離 x_s の幅の帯を作る。この範囲にある吸着分子はこの step にある澤山の kink に容易に到達出来ることになる。そのためこの範囲に於ける吸着分子の濃度、即ち表面過飽和度は step に近い程低くなる。然るとき蒸氣の過飽和度とこの表面過飽和度の差に比例して吸着分子が蒸氣から供給されて補つて行き、それらの量が平衡する條件より定常状態が考えられる。結局前進速度 v_0 は

$$v_0 = 2(\alpha - 1)x_s \nu \exp(-W/kT)\beta \quad (7)$$

で與えられる。 $\alpha - 1$ は蒸氣の過飽和度を示す。

$\nu \exp(-W/kT)$ は丁度飽和した蒸氣が表面の一格子點に當る頻度である。若し x_s に比し kink 間の距離が大きいときは factor β が掛る。 β は 1 より小さい正數である。

同様の考察の下に半径 ρ の核の場合或は曲率半径 ρ の step の部分の前進速度は、過飽和度が小さく、 ρ_0 は x_s より大きいと考えられる場合前進速度 $v(\rho)$ は

$$v(\rho) = v_0 (1 - \rho_c/\rho) \quad (8)$$

で與えられる。右邊の括弧内の factor は曲率半径 ρ の step の近くの過飽和度は零でなく、 $(\alpha-1) \rho_c/\rho$ であることを意味する。過飽和度が大きくなり、 ρ_c が小さくなるともつと複雑な函數となる。

第8圖の如き最初直線狀の step はその全線に涉つて一定の速度 v_0 で前進するが、轉位の中心近くでは曲率が大きくなつて前進が遅れて来る。そして曲率が ρ_c の所では前進が止る。かくして轉位の中心に中心を持つ螺旋が捲かれて行くことになる。この螺旋の方程式は極座標を用いて(8)の關係を満足する如く近似的に求めると、アルキメデスの螺旋を修正した次の形になる。

$$r/\rho_0 + \ln(1 + r/\sqrt{3} \rho_c) = 2(1 + 1/\sqrt{3}) \{ \theta - v_0 t / 2 \rho_c (1 + 1/\sqrt{3}) \} > 0 \quad (9)$$

近似をもう少し落すと、

$$r/\rho_c = 2(\theta - v_0 t / 2 \rho_c) > 0 \quad (10)$$

となる。こゝで最も重要な量として、單位時間にある特定の一點を通過する螺旋の捲數 $v_0/4\pi\rho_c (1 + 1/\sqrt{3})$ がある。これに step の高さを掛ければ結晶の成長速度になる。過飽和度の小さい場合 v_0 は(7)式より過飽和度 $(\alpha-1)$ に比例し ρ_c は(4)式により、 $\ln\alpha \sim \alpha-1$ に反比例するから、定常狀態の成長速度は $(\alpha-1)^2$ に比例することになる。以上の結果は螺旋の各 step が蒸氣より來る分子に對して互に影響を及ぼさない程離れていると言う假定の下に誘導されている。この假定は step 間の距離が表面平均擴散距離 x_s の二倍より小さい場合は最早成立せず、step の密度がこれ以上に増加しても成長速度の増加には殆ど寄與しないから、その場合には成長速度は $(\alpha-1)$ に比例するようになる。step に十分な kink がある場合成長速度 R の一般式は

$$R = \beta d \nu \exp(-W/kT) \sigma^2 / \sigma_1 \tanh \sigma_1 / \sigma \quad (11)$$

但し $\sigma = \alpha - 1 \sim \ln\alpha$, $\sigma_1 = (2\pi\rho_c/x_s) \ln\alpha = \pi a \phi / x_s kT$, d は step の高さを示す。この式は過飽和度 σ の低値に對しては拋物線の法則、 $R = \beta d \nu \exp(-W/kT) \sigma^2 / \sigma_1$ となり、 σ の高値に對しては、 $R = \beta d \nu \exp(-W/kT) \sigma$ となり、その間の移り變りを示している。 ϕ 及び x_s に對する大凡の理論的な値を 0°C の沃素に對し前例より求めた數値を入れると、 $\phi/kT \sim 4$, $x_s \sim 10^2 a$, $\sigma_1 \sim 10^{-1}$ で大きさの程度はよく一致する。第6圖にその様子を示した。尙彼等は白磷及びナフタリンに就いては直線法則からの偏倚を觀察していないが、これは $x_s > 10^4 a$ と考えることが出来る。

文 献

- 1) Frank, F.C.: Disc. Far. Soc., 5, 48 (1949).
- 2) Griffin, L.J.: Phil. Mag., [7] 41, 196 (1950).
- 3) 例えば鈴木平, 鈴木秀次, 金屬學會誌. 16, A54 (1952) 以後; 橋口隆吉, 應用物理. 20, 313 (1951) 以後を参照されたい.
- 4) Gibbs, J. W.: Collected Works (1928).
- 5) Kossel, W.: Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, (1927) 135.
- 6) Stranski, I. N.: Z. Phys. Chem., 136, 259 (1928).

- 7) Volmer, M.: Kinetik der Phasenbildung (1939).
- 8) Brandes, H.: Z. Phys. Chem., **126**, 196 (1927).
- 9) Becker, R. and Döring, W.: Ann. Phys., **24**, 719 (1935).
- 10) Frenkel, J.: J. Phys. U.S.S.R., **9**, 392 (1945) ; Kinetic Theory of Liquids (1946).
- 11) Burton, W.K. and Cabrera, N.: Disc. Far. Soc., **5**, 33, 40 (1949).
- 12) Burton, W.K., Cabrera, N. and Frank, F.C.: Nature, **163**, 398 (1949) ; Phil. Trans. Roy. Soc., A **243**, 299 (1951).
- 13) Mackenzie: Bristol thesis.
- 14) Volmer, M. and Schultze W.: Z. Phys. Chem., A **156**, (1931).
- 15) Haward, R. N.: Trans. Far. Soc. **35**, 1401 (1939).
- 16) Dawson, I. M. and Vand, V.: Nature, **167**, 476 (1951) ; Proc. Roy. Soc., A **206**, 555 (1951).
- 17) Menzies, A.W.C. and Sloat, C.A.: Nature, **123**, 348 (1929).
- 18) Verma, A.R.: Nature, **167**, 939 (1951) ; Phil. Mag., [7] **42**, 1005 (1951).
- 19) Amelinckx, S.: Nature, **167**, 939 (1951).
- 20) Amelinckx, S.: Compt. rend., **234**, 971 (1952) ; Nature, **169**, 580 (1952).
- 21) Amelinckx, S.: Compt. rend., **234**, 1793 (1952).
- 22) Verma, A.R.: Nature, **169**, 540 (1952) ; Proc. Roy. Soc., B **65**, 806 (1952).
- 23) Amelinckx, S.: Nature, **169**, 841 (1952) ; **170**, 761 (1952).
- 24) Willis, B.T.M.: Nature, **170**, 115 (1952).
- 25) Weill, A.R.: Compt. rend., **235**, 256 (1952).
- 26) Amelinckx, S., Grosjean, C.C. and Dekeyser, W.: Compt. rend., **234**, 183 (1952); Amelinckx, S.: Phil. Mag., **43**, 562 (1952).
- 27) Frank, F.C.: Acta Cryst., **4**, 497 (1951).
- 28) Forty A.J.: Phil. Mag., **43**, 481, 949 (1952).
- 29) Forty, A.J. and Frank, F.C.: Proc. Roy. Soc., A **217**, 262 (1953).