

NH₄Cl水溶液中の樹枝状結晶成長における規則的先端分岐現象

九州大学理学部：古林高 九州大学教養部：本庄春雄 太田正之輔

1. はじめに 結晶核を含むNH₄Clの飽和水溶液を徐々に冷却していくと、結晶は成長を始め、やがて樹枝状の成長形態を取るようになる(図1)。この形態は明らかに平衡状態のそれとは異なっており、このような成長形態が何によって定まっているか、という問題が生じてくる。図1の樹枝状結晶の枝に現れている異方性は、結晶分子の極性と結晶構造から生じた表面エネルギーの異方性(NH₄Clは立方晶)を反映している¹⁾。平衡状態にある結晶の形態は、表面エネルギーによって一意に定まるので²⁾、この点については、樹枝状結晶は平衡状態にある結晶形態の持つ性質を、そのまま引き継いでいる。一方、樹枝状結晶の入り組んだ表面は、結晶を非平衡状態に置くことにより現れた、拡散場の効果により生じる³⁾。(このため主幹を軸に見たとき、両側の側枝の間に対称性はない)従ってこの成長形態は、表面エネルギーと拡散場の効果によって定まれていると考えられる。ここで、この成長形態を主幹の方向に着目して<100>成長と呼ぶ。

ところが、更に高い過飽和度領域では、主幹の方向が45度ずれた<110>成長と呼ぶ成長形態を取ることが調べられている⁴⁾(図2)。ここで主幹に現れた異方性は、表面エネルギーの持つそれとは異なっている。従ってより高い非平衡状態に於いては、表面エネルギーの異方性に代わる新たな異方性が現れて、これが主幹の成長方向を支配していると考えられる⁵⁾。この異方性が何によってもたらされているのかは、よく解っていないようである。

成長形態の過飽和度と共に変化する様子については、過去に調べられている⁴⁾(図3)。<100>成長から<110>成長へ移り変わる途中に、複雑な成長形態を示す遷移領域の有ることがわかっている。そこでこの研究では、この遷移領域に注目し、そこで現れる特異な成長形態である先端分岐成長について定量的に調べた。

2. 先端分岐成長 先端分岐成長は、先端の不安定化と、それに伴って現れる主幹を軸にして対称な側枝及び<110>方向への側枝の芽を持つことに特徴がある(図4)。ここで興味深いことは、先端分岐が自発的、かつ周期的に起こっているように観察されることである。従ってこの周期と、併せて成長速度の過飽和度依存性を調べた。

3. 実験装置 実験は、薄いセル中にて結晶を成長させ、これを温度制御された容器中に置き、顕微鏡を用いて観察した。過飽和度は、一定濃度の試料の温度を変えることで制御した。試料間の濃度のばらつきは、適切に補正した。セル中にて結晶は三次元成長出来るようにした。

4. 実験結果

(1) 主幹の成長速度 v の過飽和度 σ 依存性(図5) 成長形態は、 $\sigma \sim 7.4\%$ で<100>成長、 $\sigma_0 = 7.4\%$ 前後で先端分岐成長を始め、 9.0% 前後までその成長形態を取ることがわかった。<100>成長では、 σ の増大と共に v は増大することが知られている¹⁾。この実験でもx印で記された<100>成長は、 $\sigma \sim 7.4\%$ において滑らかに増大しているが、 7.4% 当りで先端分岐成長を始めると共に、成長速度は σ と共に減少し始めることがわかった。 σ の増大は、溶質の流入の増大を意味する。従ってこのことは、より速く成長する傾向からより密に成長する傾向への、成長形態の質的な変化を示している可能性がある。

(2) 先端分岐間隔 λ の σ 依存性 λ は、与えられた σ の元である値を持つことが分かり、それは σ の増大と共に

$$\lambda \sim (\sigma - \sigma_0)^{-0.91 \pm 0.04}$$

の様に減少することがわかった(図6)。

5. 先端分岐間隔 この結果から、 λ が何によって定まるか、という問題が生じる。

ここでは2つの機構を考え、考察してみた。

(1) 先端分岐に伴う側枝の影響 先端分岐成長への転移過飽和度 σ_0 が存在したことは、先端の立場からみて、先端の濃度勾配に先端分岐を起こし始める転移値が有ることを意味すると考えられる。拡散場は、境界の形に大きく影響されるので、分岐後の先端近傍の結晶界面の形態変化は先端の成長に大きく影響する可能性がある。分岐後の形態変化を、予想を含めて模式図にした(図7)。先端の濃度勾配は、発生した側枝の影響によりその値を σ_0 より小さくし、 $\langle 100 \rangle$ 成長の状態に戻る。側枝から離れるに従い、元の自由成長に近付き、再び分岐をおこす。従って λ は側枝の影響の到達距離により定まる。 λ の大きさは拡散長程度であり、この考察を裏付けている。また、その影響が距離に逆比例すると仮定すると、 λ と v の σ 依存性に関して定量的にも近い性質を示すことがわかった⁶⁾。

ところでこのとき、先端は振動成長を行うはずである。これを1組の先端分岐について調べたところ、成長速度の振動は観察されなかった(図8)。まだ測定例が少なく、精度も良くないので、今後さらに詳しく調べてみる必要がある。

(2) 確率的先端分岐—準安定成長 確率的に分岐が起こるとしても、このような現象が再現される。ここで問題は、この確率が何によって定まるかということである。まず熱揺らぎによる先端濃度の変化は、きわめて微少であり、ここでは問題にならない。また、濃度の不均一も考えにくい。なぜならば、濃度の不均一は拡散場の性質から、波長の短いもの程急速に緩和する性質がある。従って λ 程度の波長が観察されるならば、それより大きな波長はより大きな振幅、すなわちあるところでは分岐が起こらず、あるところでは頻ぱんに起こるといふ結果が予想されるが、そのような傾向は観察されなかった。

ここで先の実験結果が正しく先端の様子を表しているならば、先端は $\sigma > \sigma_0$ において定常成長していることになる。従って先端は準安定状態にあり、確率的に先端分岐を起こすと考えることができる。このように考えると、 λ の σ 依存性について一定の性質を導くことが出来る。先端分岐現象を、先端の位置 r の関数とみた確率過程 $x(r)$ と考える。ここに $x(r)$ は r までの間に分岐を起こした回数を表す。長さ Δr の間に先端分岐の一回起こる確率 p を

$$p \{x(r+\Delta r) - x(r) = 1\} = a \Delta r$$

とする。 $x(r)$ がポアソン過程に従うとすると、長さ r の間に一回先端分岐を起こす確率 $p(r)$ は

$$p(r) = p \{x(r) = 1\} = a r e^{-ar}$$

ここで簡単に、 λ を $p(r)$ を最大にする r の値とすると

$$p'(\lambda) = 0$$

$$\therefore \lambda = a^{-1}$$

ここで a は先端の不安定化確率である。従ってその確率は $\sigma - \sigma_0$ の増大に伴って大きくなるだろう。又、 σ に対して敏感であるとする。 $\sigma = \sigma_0$ で確率は0であることから、 $a(\sigma)$ を $\sigma - \sigma_0$ で展開し高次の項を無視したとき、一次の項が残り、その係数は正である。従って

$$\lambda \sim (\sigma - \sigma_0)^{-1}$$

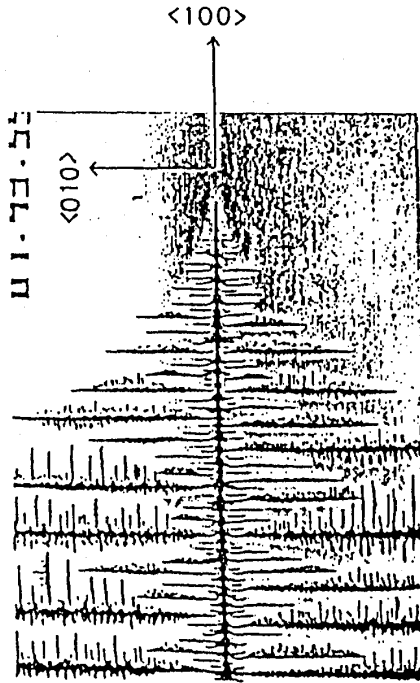
となり、結果に近い性質を示し得ることがわかる。いくつかのデータについて、 λ の分布をまとめてみた(図9)。全体にポアソン分布的な傾向を示していることがわかる。

この場合、速度の減少傾向がどの様に説明されるかが問題である。

6. まとめ 先端分岐間隔と主幹の成長速度の過飽和度依存性について、定量的な実験結果が得られた。しかし、その機構を明らかにするには不十分であり、今後更に精度のよいデータを得るとともに、別の角度から見た実験を行う必要があると考えている。

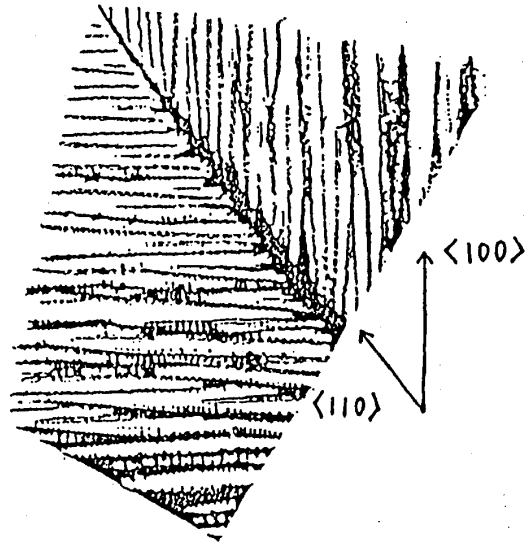
参考文献

- 1) 固体物理 vol 20, No 9, 1985
A. Papapetrou: Z. kristallographie 92 (1935) 89
- 2) G. Wulff: Z. Kristallographie 34 (1901) 449; 512
- 3) W. W. Mullins and R. F. Sekerka: J. Appl. Phys 34 (1963) 323
J. S. Langer and H. Muller Klumbhaar: Acta Metall 26 (1978) 1681, 1689, 1697
- 4) S. K. Chan, H. H. Reimer and M. Kahlweit: J. Crystal Growth 32 (1976) 303
- 5) E. A. Brener: J. Crystal Growth 99 (1990) 165
- 6) 古林高: 修士論文 (九州大学 1992)



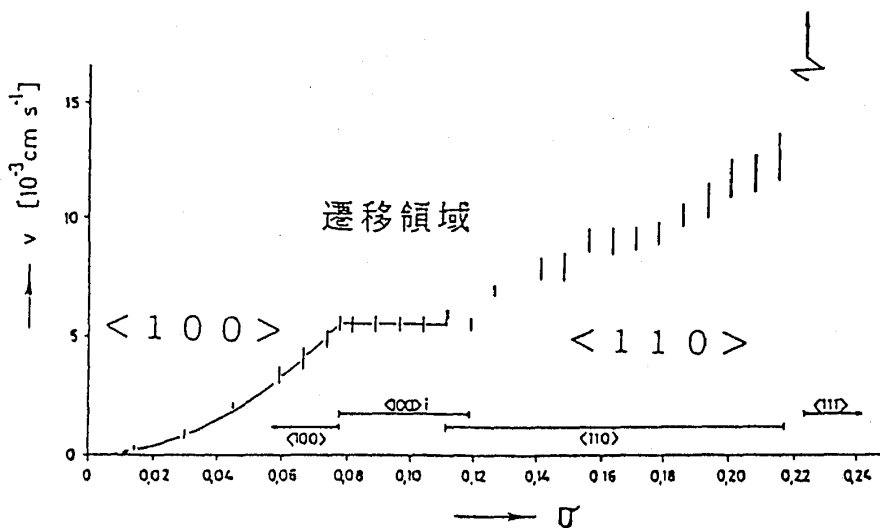
<100> 成長

(図1)

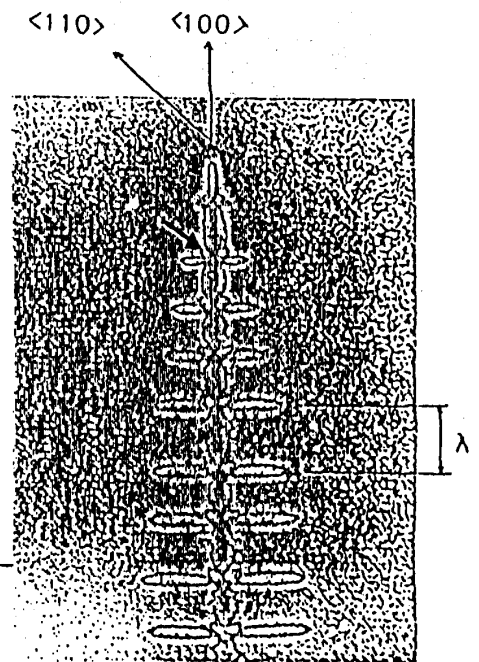


<110> 成長

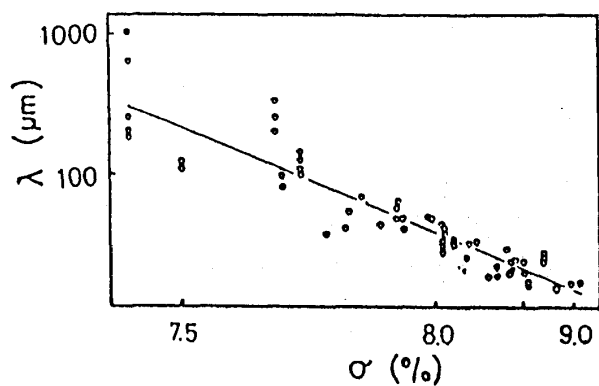
(図2)



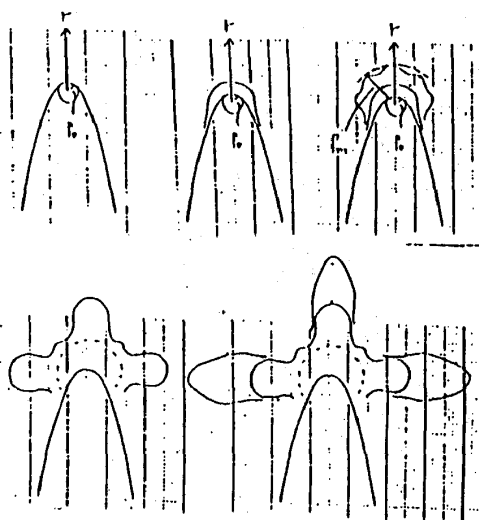
(図3)



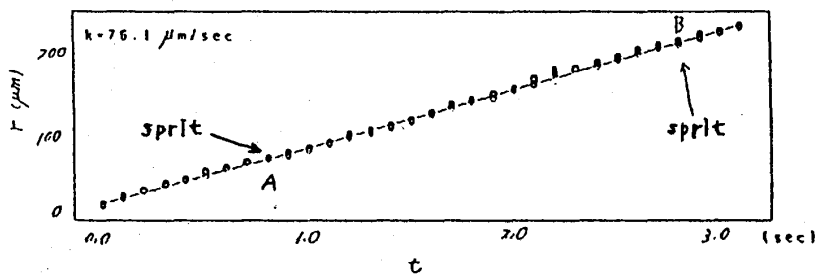
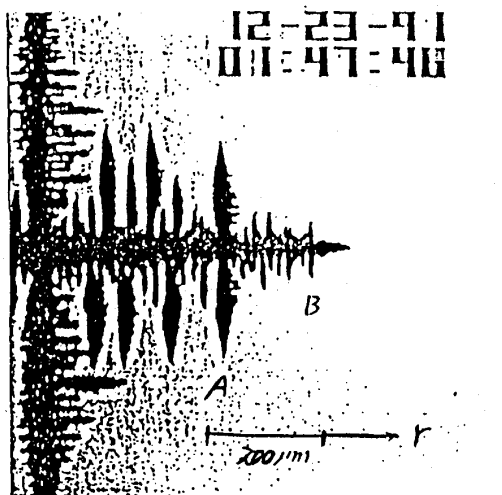
(図4)



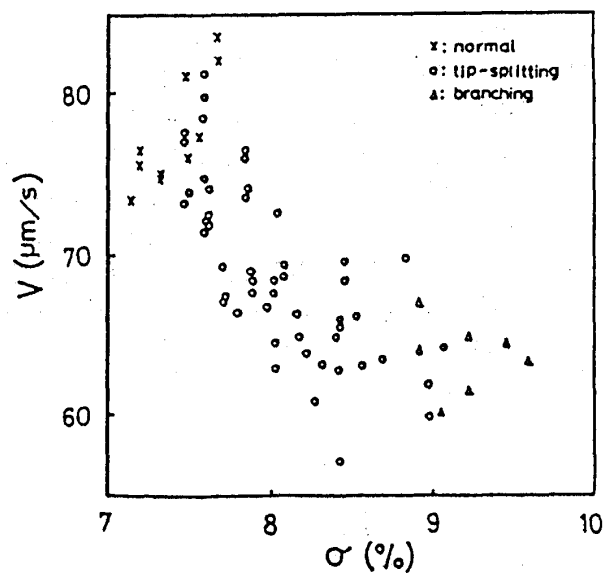
(図6)



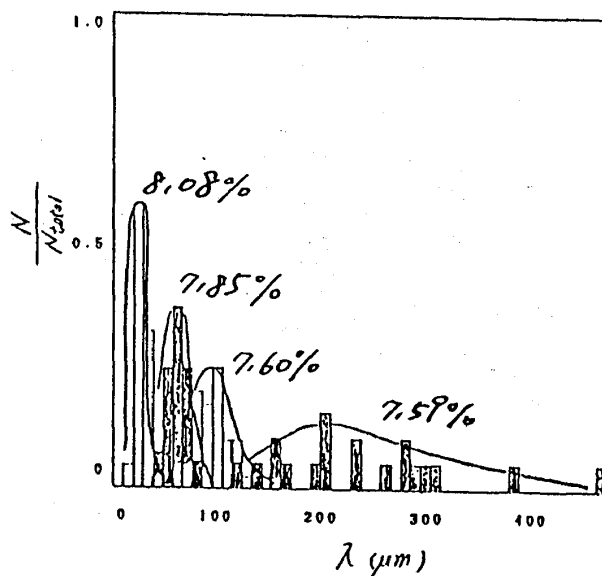
(図7)



(図8)



(図5)



(図9)