環境条件と結晶成長機構

Environmental conditions and crystal growth mechanisms

砂 川 一 郎 (Ichiro Sunagawa)*

1. は じ め に

環境相の違いや結晶成長の条件の相違によって、結晶成長機構や結晶の性質がどのように変るかをまとめるというのが与えられた課題である。しかし、これは結晶成長全般にかかわる問題で、短い紙数で全貌をまとめるわけにはとてもゆかない。そこで、この種の問題を考える上で、どのようなみ方をしたらよいかのすじ道だけを述べることにする。

敵を知り己を知れば百戦危うからずといわれるが、結晶成長の研究での敵は環境相、己は結晶自身、とくに固相液相間の境界面である。この両者の構造と成長をおこす駆動力との関係が理解できれば、環境条件と結晶成長機構の関係も理解できることになろう。

2. 環 境 相

結晶成長は、固相からの成長と液相からの成長に大別できる。前者は、外から加えた熱エネルギーで粒間の歪みエネルギーが解放され粒子が粗大化することによる結晶の成長で、金属学や物理学分野で使われている意味での再結晶作用に相当する。後者は、基本的には不規則構造をもつ液相から熱をとりさるか、あるいは物質を濃縮させるかによって規則構造をもつ固相をつくるプロセスで、融液相、溶液相、気相からの結晶成長にわけてとりあつかうことができる¹⁾。天然での結晶成長を取扱う上で最も大切なのは、液相からの結晶成長、とくに溶液相からの結晶成長である²⁾。

融液相、溶液相、気相のいずれも、その構造はまだ十分理解されるに至っていない。そこで、濃縮度という尺度を使ってみることにしよう。結晶成長では mass transfer と heat transfer が基本であり、そのどちらがよりきいているかは、濃縮の程度で目安をつけることができるからである。

融液相の成長では、液相・固相間の密度差は僅かである。したがって、濃縮過程ではなく、熱をとり去ることによって液相から固相への転移が起る。すなわち、heat transfer が駆動力の主役を果している。一方、溶液相や気相は、稀薄環境相であり、

* 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

成長が起るためには濃縮過程が必要である。ここでは、主役は mass transfer である。いずれの相でも、mass transfer と heat transfer の両方が何らかの程度働いているはずではあるが、融液相のような濃厚環境相からの成長では、heat transfer、溶液相や気相などの稀薄環境相からの成長では mass transfer によって結晶成長が行なわれると単純化して考えてもよい。

次に、天然の結晶成長で最も大切な溶液相および気相からの結晶成長の相違を考えてみる。単純化のため、気相からの成長を、純粋な気相からの成長とし、溶液相からの成長は、溶媒中に溶けこんでいる溶質の結晶化とする。二つの間で最も重要な違いは、後者では常に溶媒と溶質との相互作用があり、前者にはそれが無いことである。溶液相からの結晶成長では、結晶化する粒子（イオンでもそのクラスターでも）は溶媒とむすびついた形で輸送され、数段階の脱溶媒化過程をへた上で、結晶中にくみこまれる。純粋な気相からの結晶成長では、この過程は不要である。一方、天然での気相からの結晶成長の全てが属する chemical vapour transport (CVT) のように、キャリアーガスによる気相成長では、脱キャリアーガス化がともなわれるから、その性格は、むしろ溶液相からの結晶成長に近いとみなせる。溶液相自身の中では、溶媒の種類によって溶媒と溶質との相互作用に違いがあるから、その強弱による相違が生れる。

結晶の成長は平衡では起らない。結晶成長が起るためには駆動力が必要である。濃厚環境相である融液相からの成長では、heat transfer が主役であるから、過冷度 ΔT が駆動力をあらわし、稀薄環境相である気相や溶液相からの成長では、過飽和度 σ がこれに相当する。これらの駆動力は、まとめれば固相・液相間の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ を Boltzman 定数 k と成長時の絶対温度 T で割った形で表現できる。すなわち $\Delta\mu/kT$ が結晶成長の駆動力をあらわす。

$\Delta\mu/kT$ と成長速度 R との関係は、結晶成長機構を考える上で基本的に重要である。両者が直線関係にあれば、固一液界面に物質がもたらされる速度に比例して成長が行なわれること、すなわち、もたらされた結晶化粒子は界面でただちに結晶にくみこまれることを意味する。もし R と $\Delta\mu/kT$ が直線関係になければ、界面で何かが起り、界面カインエティックスの影響であることを意味している。

そこで、次に界面を考えてみよう。

3. 固一液界面の構造：roughening

結晶の成長が起る場所は、固一液の界面である。界面が原子的なオーダーで rough であれば、環境相からもたらされた結晶化する粒子は、その場でただちに結晶にくみこまれることができる。成長は、界面が一様に前進することによって進行する一様成長となり、成長速度は駆動力 $\Delta\mu/kT$ に比例する。一方、界面が smooth で、原子的

第1図 成長速度と駆動力との関係。駆動力はここでは過飽和度 σ で表現してある。直線関係 a は rough な界面での成長を, b, c は smooth な界面での成長を示す。b は二次元核形成機構, c は渦巻成長機構。

に平坦な面とステップおよびキंकでできておれば界面にもたらされた結晶化粒子は
 その場で直ちに結晶にくみこまれることはできないので、表面のカイネティックスが
 きき、それが成長の律速過程となる。その結果成長速度 R は $(\Delta\mu/kT)^n$ に比例し、
 界面に平行に二次元的に成長層がひろがる二次元成長になる。二次元成長はさらに二
 次元核形成機構³⁾と渦巻成長機構⁴⁾にわけられ、 $(\Delta\mu/kT)^n$ の n が違う。以上3種の
 成長機構での $R: \Delta\mu/kT$ 関係を模式的に示すと第1図のごとくである。図では $\Delta\mu/kT$
 のかわりに過飽和度 σ で示してある。

第1図をみると、3つの領域にわけられる。 σ^{**} 以上は、rough な界面の成長に対
 応する領域で、結晶のモルフォロジーからみれば樹枝状結晶ができる領域に対応する。
 σ^* 以下は、転位に支配された成長が起る領域で、平坦面で囲まれた bulky な結晶が
 できる領域である。 σ^* と σ^{**} の間は骸晶状結晶が期待される領域に相当する²⁾⁵⁾。ま
 た、 σ^{**} 以下は、基本的には smooth な界面での成長に、 σ^{**} 以上は rough な界面
 での成長に対応すると考えてよいであろう。

上述のように、固-液界面が rough か smooth かによって結晶の成長機構が変わる
 から、物質、環境相、環境条件などの関連で、固-液界面の rough さを予測する
 ことが、問題を解く鍵になる。そこでまず、この点を検討してみよう。

4. α -ファクター

固一液界面の rough さのみつもりは、最初 Burton, Cabrera⁶⁾が数種の金属の 2, 3 の結晶学的方向について行なった。いずれの場合も、結晶化温度ではどの結晶面でも rough な構造をもつであろうと結論された。

ついで、Jackson⁷⁾は次の α -ファクターを用いて物質による界面の rough さのみつもりを行なった。

$$\alpha = \xi \frac{L}{kT_M}$$

ξ : 方位のファクター

L : 潜熱

k : Boltzman 定数

T_M : 融点

$\alpha < 2$ の物質では rough な界面、 $\alpha > 3$ の物質では smooth な界面が期待されるという結論がえられた。大部分の金属は $\alpha < 2$ 、半導体では α が 2 と 3 の間ぐらいになり、複雑な構造をもつ高分子では α は 3 よりはるかに大きい。

Jackson の定義した α は、一種の物質定数で、rough な界面をもつと予想される物質と smooth な界面が予想できる物質とにグルーピングする上では有用な指針になるが、このままでは結晶成長時の界面と直接結びつかない。Bennema and Gilmer⁸⁾は、 α の概念を一般化して次のようにあらわした (Kossel 結晶の (001) 面の場合)。

$$\alpha = \frac{4\{\phi_{sf} - (\phi_{ss} + \phi_{ff})/2\}}{kT}$$

ここで ϕ_{ss} : 固体中の最近接ペアのポテンシャルエネルギー (=平均結合エネルギー)

ϕ_{sf} : 固相一液相間の平均ポテンシャルエネルギー

ϕ_{ff} : 液相中の近接ブロック 2 つの間の相互作用エネルギー

k : Boltzman 定数

T : 結晶成長温度

上の表現は溶液相からの成長に対応する。気相からの成長では ϕ_{sf}, ϕ_{ff} の項が消え、

$$\alpha = \frac{-2\phi_{ss}}{kT}$$

となる。溶解度と関連させた α の表現も考察されている⁹⁾。

Jackson の α と同様、一般化した α でも、小さい α では rough、大きい α では smooth な界面が期待される。ただし、smooth から rough な界面への転移が起る α 値は、Jackson の α よりも大きい値である。

一般化した α の式から次が予想できる。

- (1) 高温ほど α が小さくなり rough となる。
- (2) ϕ_{ss} が強いほど α が大きくなるから、構造が複雑な結晶ほど、また同一結晶では密な充填をもつ面（したがって形態的な重要度の高い面）ほど同じ T のもとで smooth な界面となる。
- (3) 気相成長よりも溶液相成長の方が α が小さいので、より rough になる傾向がある。ただし、これは気相と溶液相との T の差で補償される可能性がある。
- (4) 溶液相成長では ϕ_{sf} が強いほど α が小さくなる。また、溶解度が高いほど α は小さい。

最近、結晶成長のコンピュータシミュレーションが盛んに行なわれているが¹⁰⁾、異なった α 値に対する R 対 $4\mu/kT$ 関係でえられたシミュレーションの結果はみな、小さい α 値に対して rough な界面で期待される直線関係を、大きな α 値に対しては smooth な界面での成長で期待される関係を示している。

図1に示した σ^* の値も α 値で説明できる。小さい α では σ^* は低い値が、大きい α では高い σ^* 値が予想できる。

上述の検討では、界面の rough さを α -ファクターをつかって予測している。どの

第2図 Temkin¹²⁾による安定領域 (A) と不安定領域 (B) の関係

α の表現でも、 α は T と関係して取扱われ、同じ物質の同じ結晶学的方向では、高温になるほど α は小さくなり、したがって固液界面は rough になる。smooth な界面から rough な界面への転移を roughening transition と呼び、多くのコンピューターシミュレーションが行なわれている¹¹⁾。roughening transition は、臨界現象と関連して理論物理の分野でも最新の研究課題になっている。

温度が高くなると界面の roughening が起るのは、物理的なイメージとしてよく理解できる。一方、環境相から界面にもたらされる粒子数が増えても、似たような roughening が起る可能性も考えられよう。そうすると、smooth から rough への転移は、温度の関係である α と、界面にもたらされる粒子数の関数とみなせる $4\mu/kT$ の両方からも判断できよう。Temkin¹²⁾は、 α と $\beta(4\mu/kT)$ をそれぞれ横軸、縦軸にとったグラフを使い、安定成長の領域Aと不安定成長の領域Bに2分する曲線を引いた第2図を作製した。この図でA領域は smooth、B領域は rough に対応するものとみなせる。

5. 渦巻成長層のモルフォロジー

上では固液界面の roughness を、主として α と関連させて考察してきたが、同じ考え方を、smooth な界面上に発達する渦巻成長層のステップの rough さに対しても適用できる。ステップが rough ということは、ステップにおけるキンク密度が高いことを意味する。その場合、ステップの前進速度は、結晶学的な異方性に支配されず等方的に前進するから、完全に円形な渦巻成長層が生れる。一方、smooth なステップでは結晶学的な異方性に支配されて多角形の渦巻成長層ができる。この場合も、先と全く同じ議論から、低い α 値では円形、高い α 値では多角形の渦巻ができ、上でまとめたと同様の関係が期待される。ただし、先に述べた関係のほかに、ステップの高さとの関係が加えられ、高いステップほどより多角形になると予想される。また、ステップでの不純物吸着は、キンク密度を変えるので、ドラスチックな影響があろう。

どの α 値で渦巻成長層が円形から多角形に移化するかについても、連続モデル¹³⁾および Monte Carlo 法¹⁴⁾の両方でコンピューターシミュレーションが行なわれている。1例を第3図に示す。渦巻中心からはなれたところのステップの多角形化は、 $\alpha \sim 7$ 前後で起るが、中心のステップの多角形化はもっと大きな α 値、たとえば $\alpha > 25$ 程度でなければ起らない。

渦巻成長層の形は、円形が多角形かのほかに、ステップ間隔 λ_0 が密か粗かにもよっている。perturbation をまったくうけない理想化した渦巻成長層は、等しい λ_0 をもつアルキメデス型の渦巻になり⁴⁾、条件を単純化して考えた場合、 $\lambda_0 = 19 r^*$ である¹⁵⁾。ここで r^* は二次元臨界核半径で、次のようにあらわせる。

第3図 α の値と渦巻ステップの多角形化との関係。連続モデルによるコンピュータシミュレーション¹³⁾。

$$r^* = \frac{\gamma}{4\mu} \Omega$$

γ : edge free energy per growth unit

4μ : 化学ポテンシャル差

Ω : モル容量

したがって、 γ が小さく、 4μ が大きければ渦巻成長層のステップ間隔は密になる。これから次のような予測が可能である。

- (1) 過飽和度が高いほど λ_0 は小さい。
- (2) γ が小さいほど λ_0 は小さい。一般に溶液相成長の方が気相成長よりも γ は小さいから、密なステップ間隔が期待される。不純物効果もこれに入れて考えられる。
- (3) 結合の異方性の強い結晶面ほど、 λ_0 は大きい。

6. 渦巻成長層のモルフォロジーによる比較

実際の結晶成長のプロセスは、大変複雑で、かつ種々の要素がからみあった結果として結晶ができる。したがって単純に割り切ることはむずかしい。しかし、上述の考

え方を基本にして実際の結晶成長を比較してみると, Kossel 結晶のような最も単純な系で考えたり, コンピューターシミュレーションした結果が, 複雑系の解析でも十分に役にたつことがわかる^{5), 16)}。

以下に, 結晶面の表面マイクロトポグラフの観察結果を1例として異なった, 環境相の特色を比較してみよう。天然の結晶成長では, 融液相からの成長はまずないと考

第1表 比較に用いた結晶

(a)	Silicon Carbide	SiC	
a1	CVT (artificial)*	Acheson method, several factories	ca.2000°C
a2	PV (artificial)	Lely method, Philips and Toshiba	1900 2300°C
(b)	Hematite	Fe ₂ O ₃	
b1	CVT (natural, Cl)	occurring around volcanic fumaroles from many localities all over the world.	400 900°C
b2	CVT (artificial)	Synthesized by H.Scholz, temperature alternating technique, Cl transport.	550°C
b3	HTS (artificial)	Synthesized by J. Remeika, Bell Lab. flux method.	
(c)	Corundum	Al ₂ O ₃	
c1	CVT (artificial)	Synthesized by A. Verneuil before his invention of flame fusion method. By sublimation of flux. F transport.	
c2	HTS (artificial)	Cryolite flux, by T. Watanabe	1050°C 0.3 2.5%
(d)	Mica Minerals	X ₂ Y ₄₋₆ Z ₈ O ₂₀ (OH,F) ₄	
d1	CVT (natural)	Phlogopite 1M polytype occurring in druses of trachyte lavas	less than 900°C
d2	PV (artificial)	Fluor-phlogopite, auto-epitaxially grown on cleavage surface of melt-grown F-phlogopite. I. Tate	less than 1410°C
d3	HS (natural)	Sericite in hydrothermal metasomatic deposits	less than 200°C
d4	HS (artificial)	Hydrothermally synthesized muscovite	600°C, 1000atm
(e)	Beryl	Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	
e1	CVT (natural)	pegmatite	
e2	HTS (artificial)	Flux method, Chatham	
e3	HS (artificial)	Hydrothermal synthesis, Linde Co.	

- * CVT: growth by chemical vapour transport
 PV : growth from pure vapour phase
 HTS: growth from high temperature solution (flux)
 HS : growth from hydrothermal solution

第2表 異なった環境相で成長した同種結晶の渦巻成長層のモルフォロジーの相違

		SiC	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Mica minerals		Beryl
					Phlogopite	Muscovite	
Vapour	PV	10 ⁴ circular			10 ³ circular		
	CVT Natural		10 ⁴ polygonal		10 ⁵ polygonal		10 ⁴ polygonal
	CVT Synthetic	10 ³ polygonal	10 ³ polygonal to circular	10 ⁴ circular			
Solution	HTS		10 ² polygonal to circular	10 ² polygonal			10 ² circular
	HS Natural				10 ² polygonal		
	HS Synthetic				10 ² circular		10 ² –10 ³ polygonal

PV pure vapour phase; CVT chemical vapour transport; HTS high temperature solution; HS hydrothermal solution; 10²–10⁴ represent the ratio $S = \lambda_0/h$, where λ_0 is the step separation and h the step height.

えてよいから、比較は、純粋な気相 (PV)、CVT による気相、高温溶液相 (フラックス, HTS)、水溶液相 (HS) の間で行なうことにする¹⁷⁾。

この種の比較は異なった環境相からできた同種の結晶、ないしは類似構造をもつ結晶の同種の結晶面上にみられるステップの高さが測定された渦巻成長層相互の間で行なうことが必要である。第1表に示した結晶種については、定量的な比較が可能でだけ十分な観察が行なわれている。これらの結晶上で観察された渦巻成長層のノルマナイズしたステップ間隔 S (λ_0 をステップの高さ h で割った値) と、円形か多角形かをまとめて示したのが第2表である。第2表から、いくつかの傾向がみとめられるが、特別に注目される点は次のごとくである。

- (1) 気相成長した結晶のステップ間隔は、溶液相から成長した結晶のステップ間隔よりも1～2桁大きい。気相成長した結晶の S の値は $10^3 \sim 10^4$ 以上であるのに対して、溶液相から成長した結晶の S 値は 10^2 から最高 10^3 までである。
- (2) 気相成長した結晶よりも溶液相成長した結晶の方が、一般により多角形になる傾向がある。
- (3) PV と CVT を比較すると、PV の方がより円形の渦巻を示す傾向がある。 S 値は人工結晶間で比較すると PV よりも CVT の方が小さい。しかし、天然と人工の間をくらべると天然の CVT の方が人工の PV よりも大きい S 値を示す。
- (4) 天然の結晶の方が人工結晶よりも S 値が一般に高く、かつより多角形である。
- (5) 純粋に円形な渦巻は、PV 成長の SiC でだけみいだされ、より複雑な構造をもつ天然および人工の結晶では、渦巻はたいてい多角形をとる。

これらの観察事実でみられるように、気相と溶液相、PV と CVT、HTS と HS、

および天然と人工の結晶の示す渦巻成長層のモルフォロジーには、特徴的な相違がみとめられる。詳しい解析は Sunagawa^{16),17)}, Sunagawa and Bennema⁵⁾にゆずるが、上記の観察結果をもとにして、 $\alpha, \gamma, \Delta\mu, T$ などについて PV, CVT, HTS, HS を比較すると、次のようにまとめることができる。

$$\alpha_{PV} > \alpha_{CVT} > \alpha_{HTS} > \alpha_{HS}$$

$$\gamma_{PV} > \gamma_{CVT} > \gamma_{HTS} \approx \gamma_{HS}$$

$$\alpha_{natural} > \alpha_{laboratory}$$

$$\Delta\mu_{natural} < \Delta\mu_{laboratory}$$

$$T_{natural} < T_{laboratory}$$

また、次も指摘できる。

$$\lambda_{svapour} > \lambda_{solution}$$

$$D_{svapour} \gg D_{solution}$$

$$\tau_{deads\ vapour} > \tau_{deads\ solution}$$

ここで、 λ_s は吸着分子の平均の表面拡散距離、 D_s は表面拡散係数、 τ_{deads} は表面での成長単位の滞在の平均ライフタイムである。

興味をひかれる点は、複雑系について一つの観察結果をもとにしてえられたこれらのまとめが、Kossel 結晶のように極めて単純な系についての先の考察からえられた理論的予測と大変よくあっていることである。

7. 表面マイクロトポグラフ全体での比較

渦巻成長層のモルフォロジーについての上述のまとめは、perturbation を余りうけていない渦巻成長層についての観察結果である。実際の結晶成長のプロセスでは、成長過程での他の結晶との衝突、ラセン転位の移動集中、隣接する渦巻成長層間の相互作用、温度や過飽和度などの変動や不均一分布などによって、渦巻成長層のモルフォロジーは、いちじるしく perturb される。このような複雑な perturbation の結果としてできる結晶面全体の表面マイクロトポグラフなど、余りに複雑すぎて比較検討の対象とはとてもなりえないであろうと想像するかも知れない。しかし、実際には、結晶面の表面マイクロトポグラフは、結晶が成長したときの環境条件の差を、想像以上によく反映していることが、多くの例について知られている¹⁸⁾。その数例を以下に述べよう。

後火山作用でできた天然の CVT 成長による赤鉄鉱の結晶面の表面マイクロトポグラフが、産地ごとに特徴的で、表面マイクロトポグラフの観察から産地推定が可能なほどであることは、筆者の数多くの観察で明らかにされている¹⁹⁾。さらに、CVT 成長した結晶と、HS 成長した鉄鉱床中の赤鉄鉱の間には、異なった産地の CVT 成長した結晶相互間の差以上の相違が表面マイクロトポグラフでみとめられ、この差をもと

に CVT 成長と HS 成長した赤鉄鉱の結晶の晶相の違いに説明が与えられている¹⁸⁾。

同様の相違は、異なった製造会社で Acheson 法でつくられた SiC 結晶相互間、および Acheson 法と Lely 法、ならびに溶液相から成長させた SiC 結晶間でもみとめられている²⁰⁾。とくに興味がひかれるのは、Acheson 法と Lely 法の間の差で、後者で育成した結晶面上には、例外なく eccentric な渦巻成長層がみいだせ、これはこの製法で必然的な結晶面上の過飽和度勾配によっている²¹⁾。

同一種の天然結晶と人工結晶の表面マイクロトポグラフが、いちじるしく異なっていることは、最初ダイヤモンドについて Tolansky and Sunagawa²²⁾によって報告されたが、同様な観察結果がエメラルド²³⁾、コランダム、雲母などについても報告されている。また、水晶の場合とはとくに興味深い。結晶の外形は、天然水晶と自然発生的に成長した人工水晶との間には大きな違いはなく、これらと種子結晶を用いた人工結晶の外形はいちじるしく違っている。にもかかわらず、これらの結晶の表面マイクロトポグラフは、2種類の人工結晶と、天然結晶とはいちじるしく違っている²⁴⁾。環境条件の差が結晶外形よりも、より敏感に結晶面の表面マイクロトポグラフに反映されていることを示している。

構造敏感な物性は、格子欠陥と直接関係し、格子欠陥の多くは結晶成長過程で導入され、結晶の表面マイクロトポグラフは成長過程の相違をよく反映しているから、表面マイクロトポグラフとある種の物性との間を関連づけることができよう。この種の研究は、赤鉄鉱の磁性について行なわれている²⁵⁾。天然と人工の宝石の鑑別が可能なもの、結晶成長の相違によって生れた物性の相違が存在するからである。

8. 結晶の内部不均質

第1図でみられるように、結晶成長機構の相違により過飽和領域を三つの領域にわけることができる。rough な界面の成長が中心になる σ^{**} 以上の領域、smooth な界面の成長が中心になるうちで、dislocation control の σ^* 以下の領域および二次元核形成機構が主役を果す σ^* と σ^{**} の間の領域である。

σ^* や σ^{**} の値は、環境相や環境条件で大幅に変る。一般に、気相成長の場合の σ^* は 25~50% と高く⁴⁾、溶液相成長の σ^{**} は数%以下である^{26), 27)}。気相成長した結晶に典型的な渦巻成長層が普遍的に観察され、溶液相成長した結晶では余りみいだされないのは、両者の σ^* の大きな差によっている。

同じ溶液相成長する結晶でも、 σ^* は物質によって変る。一般に、 α の小さい物質の σ^* は低く、 α が大きい物質の σ^* は高い。物質によって、常に樹枝状結晶となるもの、骸晶ができやすいもの、平坦面で囲まれた bulky は結晶を容易につくることができるもの、などの違いがあるのはこのためである。NH₄Cl は第1の例、NaCl は第2の例、鉱物の結晶は第3の例である。これらの差は、 α の差に求めることができる。

さて、閉じた系中で結晶が成長するとき、 σ^{**} 以上の過飽和条件で成長が開始し、 σ^{**} と σ^* の間を通して最後に σ^* 以下での成長が行なわれて、成長が完了する。 σ^* や σ^{**} は、環境相や物質によって変るから、結晶個体の大部分が σ^{**} 以上でつくられ、 σ^* 以下では結晶の表層部分のごく僅かしがつくられない場合もあるうし、結晶の大部分が σ^* 以下の領域でつくられる場合もあるう。

σ^{**} 以上では樹枝状成長が主役であるため、いわゆるリネージ構造²⁸⁾に相当する不均質性が生れる。 σ^* 以下では渦巻成長が行なわれるので、結晶面に平行な成長縞(累帯構造)がつくられる。したがって、結晶の断面をつくると、結晶の成長過程に応じて、第4図で示したような種々の断面が予想される²⁾。

第4図は、温度や過飽和度が一方向的に減少する最も単純な場合にできる結晶の予想断面図である。一般の結晶成長では、もっと複雑に環境条件の変動が起る。そのため、 σ^* 以下の成長をあらわす不均質性を示す結晶をとりまいて、皮殻状に σ^{**} 以上の成長に対応する不均質がつくられたり、あるいは σ^* 以下の成長と、 σ^* や σ^{**} 以

第4図 結晶内部の不均質性の模式図

上の成長をあらわす組織が、交互にあらわれることもあろう。

天然結晶と人工結晶をくらべると、一般に人工結晶では σ^{**} 以上での成長を示す部分が結晶個体の大部分を構成し、表層部分にだけ σ^* 以下の成長を示す成長縞が発達している結晶が多い。これに対して、天然の結晶では、個体の大部分が σ^* 以下の成長でできた部分で構成されていることが多い。スラグ中の珪酸塩鉱物の多くは、第4図aのような断面を示すのに対して、同じような珪酸塩溶液から成長した造岩鉱物の結晶の場合には、大半の結晶が第4図dのような断面を示している。この違いは、冷却速度の差に由来していると解釈できる。マグマ中で成長した造岩鉱物の結晶で、 σ^{**} 以上の成長をあらわす樹枝状の結晶や、それを結晶コアの部分にもっている結晶が形成されるのは、月の石や枕状溶岩のような極限条件下でできた結晶に限られている。深成岩、半深成岩、火山岩を問わず、ほとんどの造岩鉱物の結晶は、第4図dのような σ^* 以下の成長をあらわす断面をもっている。マグマ中の結晶成長は、最初から層成長が中心的な成長機構のようである。これに対して、熱水溶液から成長した結晶には、第4図に相当するような断面を示すものが多い。鉱床中にできている方鉛鉱や水晶の結晶には、その種の例がみられる。マグマ中と水溶液中でのこの差は、主として拡散速度の差によるものであろう。

4. で述べたように、固液の界面の rough さの指標である α -ファクターは、結晶面の種類によって異なる。Jackson の α の式のうちで、方位のファクターに相当する ξ は、

$$\xi = \frac{E^{sl}}{E^{cr}}$$

と表現できる。ここで E^{sl} は Hartman-Perdok²⁹⁾の定義によるスライス中の成長単位あたりの結合エネルギー、 E^{cr} は結晶化エネルギー、すなわち、気相から1成長単位がキンクに入ったときに解放されるエネルギーである。

これから明らかなように、同一環境条件下で成長する結晶上の異なった結晶面の rough さの程度は異なっている。強い結合をもつ面、すなわち形態的な重要度の高い面ほどより smooth である。rough な面ほど成長速度が早いから、結晶面としては小さくあらわれる。結晶面の種類による rough さの違い、したがって成長速度の違いは、同一結晶上の異なった結晶面上にあらわれる渦巻成長層のモルフォロジーを比較すれば一目瞭然である。形態的な重要度の高い結晶面ほど、その上に発達する渦巻成長層は、多角形の程度がより強く、ステップ間隔がより幅広い。重要度の低い面、したがってより rough な面ほど、より丸味を帯び、 λ_0 がより小さな成長層を示す³⁾。

結晶面の rough さの違いによって、それぞれの面の成長速度の違いがあらわれる。これは、必然的に、それぞれの面の成長領域相互の間での欠陥密度や不純物含有量の相違を生む結果をもたらす。こうして生れる結晶内部の不均質性が、いわゆる sector

第5図 セクター構造

構造である。第5図に sector 構造を模式的に示す。したがって、sector 構造中の欠陥密度や化学組成は、結晶成長と直接的にむすびついた問題で、その立場から検討しなければならない。造岩鉱物については、カイネティックスをとりいれた Kitamura and Sunagawa³⁰⁾および北村³¹⁾の取扱いがある。

9. 成長単元のサイズ

以上の考察は、結晶成長の際の成長単位が atomic ないし ionic entities であるという前提にたった考察である。結晶成長の理論はすべてこの前提にたって組み立てられている。ところが、実験屋の立場でみると、もつと大きな単位が存在してもよいはずだという疑問をすてるわけにはゆかない。atomic あるいは ionic entities よりもずっと大きいクラスター (subcritical のことも supercritical なこともあろう) が成長の単位になっているらしいことを暗示する実験的な証拠がいくつもある。溶液相から成長した結晶の表面マイクロトポグラフの特徴、結晶化過程に伴う熱的挙動と不純物量との関係についての Glasner らの実験結果³²⁾、人工水晶の育成に際してアモルファスシリカを原料とした場合には、育成がいちじるしく困難になり、結晶質石英を原料とすると容易に育成できる事実、など、クラスターを成長単位と考えた方が説明しやすい実験的な証拠は数多い。しかし、いずれも断片的であり、またこれをもとに新しい理論の体系を組み立てるのは容易ではない。

しかし、スープのように複雑な溶液相からの成長が中心的な役割を果たしている天然での結晶成長、たとえばマグマ中の造岩鉱物や熱水溶液中での主成分鉱物の成長では、atomic や ionic entities を単位とする成長よりも、クラスター単位の成長というモデルの方がより現実的であると私は考えている。クラスター単位の成長の実験的な証拠をあげることが、今後の重要な課題であろう。そのためには、環境相の構造につい

て理解を深めなければならない。

文 献

- 1) たとえば大川章哉 (1977) : 結晶成長, 裳華房などをみよ。
- 2) Sunagawa, I. : J. Crystal Growth, **42**, 214 (1977)
- 3) Kossel, W. : Naturwiss., **18**, 901 (1930)
- 4) Burton, W. K., Cabrera, N. and Frank, F. C. : Phil. Trans. Roy. Soc. London, **A 243**, 299 (1951)
- 5) Sunagawa, I. and Bennema, P. : in Preparation and Properties of Solid State Materials vol. 6 in press (1980)
- 6) Burton, W. K. and Cabrera, N. : Faraday Soc. Disc. No. **5**, 33, 40 (1949)
- 7) Jackson, K. A. : in Liquid Metals and Solidification, A. S. M., 174 (1958)
- 8) Bennema, P. and Gilmer, G. H. : in Crystal Growth : An Introduction (ed. P. Hartman), North Holland, p. 282 (1973)
- 9) Bennema, P. and van der Eerden, P. : J. Crystal Growth **42**, 201 (1977)
- 10) たとえば Gilmer, G. H. and Jackson, K. A. : in Current Topics in Materials Science vol. 2 (ed. E. Kaldis), North Holland, p. 80 (1977)
- 11) たとえば Müller-Krumbhaar, H. : in Current Topics in Materials Science vol. 2 (ed. E. Kaldis) North Holland, p. 116 (1977) あるいは Bennema, P. : 結晶成長学会誌, **4**, 135 (1977)
- 12) Temkin, O. E. : J. Crystal Growth **10**, 190 (1971)
 " Sov. Phys-Cryst **14**, 179, 344 (1969)
 " " **15**, 767 (1971)
- 13) Müller-Krumbhaar, H., Burkhardt, T. W. and Krol, D. : J. Crystal Growth, **38**, 13 (1977)
- 14) Swendsen, R. H., Kortman, P. J., Landau, H. and Müller-Krumbhaar, J. : J. Crystal Growth, **35**, 73 (1976)
- 15) たとえば Ohara, M. and Reid, R. C. : Modelling Crystal Growth Rates from Solution, Prentice Hall, p. 190 (1973)
- 16) Sunagawa, I. : 結晶成長学会誌, **5**, 103 (1978)
- 17) Sunagawa, I. : J. Crystal. Growth, **45**, 3 (1978)
- 18) たとえば, 砂川一郎 (1971) : 結晶工学ハンドブック (共立出版) p. 177
- 19) Sunagawa, I. : Mineral. J., **3**, 59 (1960)
- 20) Sunagawa, I. : Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. 3, **12**, 239 (1974)
- 21) Sunagawa, I., Narita, K., Bennema, P. and van der Hoek, B. : J. Crystal Growth **42**, 121 (1977)
- 22) Tolansky, S. and Sunagawa, I. : Nature **184**, 1526 (1959)

- 23) Sunagawa, I.: Fortschr. Mineral. **52**, 515 (1975)
- 24) Sunagawa, I.: IMA Symposia, Mineral. Soc. London, **53** (1968)
- 25) Sunagawa, I. and Flanders, P. J.: Phil. Mag. **11**, 747 (1965)
- 26) Kuroda, T., Irisawa, T. and Ookawa, A.: J. Crystal Growth **42**, 41 (1977)
- 27) 北村雅夫・細谷正一: 結晶成長学会誌, **5**, 363 (1978)
- 28) Buerger, M. J.: Amer. Mineral. **17**, 177 (1932)
- 29) Hartman, P. and Perdok.: Acta Cryst. **8**, 49, 521, 525 (1955)
- 30) Kitamura, M. and Sunagawa, I.: Collected Abstract, ICCG-5 (1977)
- 31) 北村雅夫: 結晶のモルフォロジー, 理論と実験第1回研究集會予稿集 (1978)
- 32) Glasner, A. and Tasa, M.: J. Crystal Growth **13/14**, 441 (1974); Israel J. Chem. **12**, 799, 812 (1972)

(1979年12月1日受理)