準2次元系での結晶成長と 拡散場のその場観察

Crystal growth in a quasi-two-dimensional system
and *in-situ* observation of the diffusion fields

小松 啓 (Hiroshi Komatsu)*

重松 公司 (Koji Shigematsu)*

Abstract

Growth of NaClO_3 crystals from aqueous solution in a quasi-two-dimensional system was studied to analyse the growth mechanism under a diffusion-limited transport process. Special care was paid to eliminate bulk transport processes such as convection and stirring. Whiskers were used as the seed crystals to control the dislocations. Thus, R - σ curves were experimentally obtained referring to the perfect and imperfect growth interfaces.

The growth rate and concentration distribution around the crystals were measured *in situ* by transmission multiple-beam interferometry, using a special growth cell.

From the analysis of experimental data, important parameters in crystal growth were obtained as follows;

- (1) the critical supersaturation for two-dimensional nucleation: $\sigma^*=0.04$.
- (2) the step energy: $\gamma=(10\pm3)\times 10^{-22}$ J/ion
- (3) the area of diffusion field at the steady state growth expanded as the growth rate increased.

1. イオン結晶の成長機構

1.1 結晶成長機構

過飽和環境相内で結晶が成長する過程は、次の4つの素過程に分解される。(大川, 1977) すなわち, ①過飽和環境相内での成長界面までの溶質の拡散過程 ②溶質の成長界面への付着過程 ③界面に付着した溶質の表面拡散過程 ④溶質のキンク(半結晶位置)への組み込み過程である。このうち, ②③④の過程を, 界面でのカイネティックスと呼ぶ。

結晶成長の機構は, 界面でのカイネティックスの上から, 一様成長・渦巻成長・2次元核成長の3種に大別されている。

界面上にあるステップ(キンクがその上に分布する)の間隔を λ , 溶質の表面拡散距離を x_s としたとき, その大小関係により, 成長機構はまず2種に分類される。

- ① $2x_s \geq \lambda$ のとき, 界面上に付着した溶質のほとんどがステップに到達し, キンクに組み

* 東北大学金属材料研究所

第1図 3種の成長機構、成長速度と過飽和度との関係

込まれる。これを一様成長 (continuous growth) と呼ぶ。一様成長では、環境相内での拡散過程が成長を支配している。つまり3次元拡散律速である。

② $2x_s < \lambda$ のとき、界面上に付着した溶質のうちステップの前後 (左右) $2x_s$ の範囲に付着したものだけが、ステップに到達できる。この場合、ステップは界面に沿って前進するので、これを沿面成長と呼ぶ。沿面成長では界面でのカイネティクスが成長を支配

している。つまり、界面律速である。

沿面成長は、さらにステップ形成の原因により2種に区別される。

②—1 らせん転位がステップ形成の原因となる場合を渦巻成長 (spiral growth) と呼ぶ。

②—2 界面にステップを形成する欠陥がなく、附着した溶質による2次元核によってステップが形成される場合を、2次元核成長 (two-dimensional nucleation growth) と呼ぶ。

第1図のグラフにあるように、以上3種の成長機構について成長速度と過飽和度との関係 ($R-\sigma$ 曲線) が理論的に求められている (Burton et al. 1951)。ここで注目すべきことは、2次元核成長においては、核形成のさいに、ステップの表面自由エネルギーの不利があるので、臨界過飽和度 σ^* 以上の過飽和度を与えないと成長できないことである。

1.2 水溶液相からのイオン結晶の成長

水溶液相からのイオン結晶の成長は、常温付近で行なわれること、水溶液・結晶ともに透明で、成長制御や観察が行ないやすいなどの理由で、数多くのイオン結晶について行なわれてきた (Holden, 1968)。

結晶成長の研究でも、同様の理由で数多くとりくまれてきた (NaCl, KCl, 明バン, ロッセル塩, ADP, KDP, NaClO₃ など)。これは、水溶液成長が、水熱合成法やフラックス法などの工業用単結晶育成技術の下地となっていることと関連がある。また、天然鉱物のかなりのものが類似の様式で成長していると推定され、水溶液相での成長機構の研究には多様な意義がある。

多くのイオン結晶は、特有の晶形をもち、特にその平面と直線で表現された形は結晶学の発展をも導く魅力を持っていた。イオン結晶における平面の出現はその成長様式が、沿面成長であることを強く示唆する。

先に述べたように、界面での欠陥の有無は沿面成長様式をさらに2分する。当然、様式が変われば成長速度も変化する。しかしこの成長様式が存在が指摘されてからも (Frank, 1949), 界面での欠陥の有無と成長の関連を十分に定量的に試した実験がなかった。NaClO₃ の水溶液成長において、X線トポグラフと、成長速度測定との比較から、らせん転位の存在が成長速度を増加させることがはじめて実証されたのは1972のことであった (Mussard, 1972)。

成長の駆動力である過飽和度は、界面での過飽和度でなくてはならない。水溶液成長では環境相の過飽和度が界面も含めて一定であるという仮定をしている。しかし強制対流をおこしても、成長界面直近の拡散層まではとることはできない (Wilcox, 1971)。

Berg は光干渉法を用いて NaClO_3 の水溶液成長の実験を行なった (Berg, 1938)。この実験では、銀を蒸着したガラス板の間に水溶液をはさんだ準 2 次元の拡散場のなかで、結晶面をもった単結晶を成長させ、成長結晶周辺での濃度分布・濃度勾配を測定している。その結果、界面での濃度は結晶の面中央近傍の方が角よりも低くなっていることを発見した。すなわち、界面での過飽和度が局所的に異なる値をとるにもかかわらず、界面の法線成長速度が一定になっている、つまり界面は安定に成長するという事実が明らかになった。この事実は Berg 効果と呼ばれる (Kern, 1953)。

Berg 効果にみられる、界面の過飽和度および濃度の不均一下の界面の安定性に対しては様々な説明があり、後で議論する。

2. 環境相のその場観察と欠陥制御

前節で指摘したように、成長界面の過飽和度は一定ではなく、また成長界面での欠陥（ラセン転位）の有無は成長に影響を与える。これらの関連を定量的に把握し、理論の実証を行なうことが本研究の目的である。

2.1 多重光束干渉法

Berg が示したように、多重光束干渉法により、準 2 次元系の水溶液の濃度分布が測定できる。銀などの反射率の高い金属を蒸着したスライドガラスに、細いガラス棒などをはさんでクサビ状にし、中に種結晶と水溶液を入れ周囲を樹脂で密封したものを、成長セルとして用いる。このセルに波長 λ の単色平行光線 (Berg は Hg ランプ、本実験では Na ランプを使用) を入射させると、光学距離の差が $\lambda/2$ ごとに等厚干渉縞があらわれる。干渉縞の幅は、成長セルを構成する鏡の反射率が高いほど細くなる。光学距離は、実長と屈折率の積なので、この等厚干渉縞は液体の屈折率が変化すると、それに応じた変位をする。成長結晶周辺で濃度低下がおこったとき、濃度と屈折率は比例するので、干渉縞は、濃度変化に応じて、曲げられる。濃度変化がない時の位置からのずれが求められれば、第 2 図に示すように、屈折率従って濃度の変化が測定される (Humphreys-Owen, 1949)。

このような原理を用いて、準 2 次元系における環境相内で結晶周辺部の濃度分布を測定することができる。

2.2 ひげ結晶の成長

Sn ひげ結晶が、普通の単結晶の 200 倍の弾性限界を持つことが報告されてから、ひげ結晶への関心が高まった (Herring, Galt, 1952)。ひげ結晶は金属ばかりでなく、イオン結晶でも作られた。Gyulai は、水溶液を含ませた素焼レンガの上に NaCl ひげ結晶を成長させた (Gyulai, 1954)。

第 2 図 干渉縞の変位と屈折率変化との関係

ひげ結晶の特異な性質は、その高い完全性にあることが明らかにされている (Nabarro, Jackson, 1958)。一方、ある種のひげ結晶の長軸方向には、らせん転位が存在していて、その歪みを緩和するため弾性変形し、ひげ結晶がねじれることが指摘された (Eshelby, 1958)。Eshelby の導いた式によれば、ひげ結晶のねじれ量とパーガースペクトルの間に一定の関係がある。従ってねじれの量の測定からパー

ガースペクトルが求まる。円筒ラウエ写真法で、このねじれが $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ひげ結晶について検出された (Dragsdorf, Webb, 1958)。さらに2光束干渉により SiC ひげ結晶についても同様のねじれが検出された (Hamilton, 1960)。

ひげ結晶の側面の完全性を、結晶成長の面から証明し、成長機構を明らかにした報告が NaCl ひげ結晶について行なわれた (七里, 1973)。

本研究では、側面の完全性と、先端面のらせん転位を持つひげ結晶を種結晶とすることにより2種の成長界面での成長実験を行ない比較検討することにした。

2.3 研究の具体的目的

水溶液成長での物質輸送の機構を知る上で、対流による輸送と拡散による輸送とをきちんと区別して解析することが望ましい。通常の成長はこの両者が混然とな行なわれている。本実験では拡散場での輸送を知ることを目的とする。さらに拡散過程でも結晶の界面の完全性の関連を明確にすることが要される。ここでは従来水溶液成長で、見落とされてきた、水溶液成長での物質輸送を知る上で、対流と拡散とをきちんと区別して測定する。そのあと結晶成長における拡散場と、種結晶の完全性の関連から、次の2点を明らかにすることがこの研究の目的である。

第1に、結晶の成長や溶解の過程をその場観察し、 $R\text{-}\sigma$ 曲線を求めて、界面での成長様式を決定する。さらに結晶学的に完全な側面上の2次元核成長の臨界過飽和度 (σ^*) を求め、水溶液成長でのステップエネルギー (γ) を求める。らせん成長する先端部の成長速度とバーガースペクトルの大きさの関連を調べる。

第2に、光干渉法により成長結晶近傍での等濃度曲線を2次元核成長とらせん成長とに分けて求めて、結晶の欠陥と拡散場の関連の特徴を知る。さらに界面が安定に成長するための機構を推定することである。

3. NaClO_3 ひげ結晶の成長

3.1 NaClO_3 の特長

NaClO_3 は Berg 以来の数多くの研究例を持つ試料である。本実験では、 NaClO_3 を、試料として選んだ。選択の理由は、豊富な研究例と共に、水に対する大きな溶解度、溶解度曲線の温度に対する関係が線形で、傾きが大きいこと、立方体結晶が安定に成長することである。これにより、比較的小さな温度変化の下、幅広い過飽和度について、特定の結晶面についての、成長実験が行なえる。第3図に、 NaClO_3 の単位格子を示す。

第3図 NaClO_3 の単位格子 (サブユニットの一部を特に、黒丸: Na^+ , 三角錐の頂点: Cl^- , 三角錐の底面の端点: O , で示した)

NaClO_3 を用いた結晶成長の研究例には、Berg と同様の方法を用いているもの (Bunn, 1949), 2光束干渉法の変形でフランソン白色偏光法を用いて拡散場との関連を議論するもの (Kern, 1953), 低過飽和度での成長速度を重量法で測定し、その成長機構を議論するもの (Bennema, 1966) などがある。

3.2 NaClO_3 ひげ結晶の育成と評価

NaClO_3 ひげ結晶の育成では、 NaClO_3 母結晶の上に育成したという報告がある (Kato, 1955)。本実験で

第4図 NaClO_3 ひげ結晶の側面溶解速度と太さとの関係

は側面の完全性を示唆するものである。 NaClO_3 結晶の屈折率 (1.51) より、わずかに小さい屈折率 (1.48) をもつヒマシ油の中に、ひげ結晶を入れて、暗視野顕微鏡で観察した。その結果、太さ $15 \mu\text{m}$ 以下のひげ結晶には、キャピラリやインクルジョンはほとんど見られなかった。また、キャピラリはひげ結晶の太さが太くなるところで側面から導入されることが多いこともわかった。これらの結果から、太さ $10 \mu\text{m}$ 以下で太さの変化しないひげ結晶を選んで種結晶とすれば、側面の完全性が期待できることがわかった。

いくつかの例で、ひげ結晶の軸方向にのびるらせん転位のため、ひげ結晶全体がねじれる現象 (Eshelby のねじれ) が、2 光束干渉顕微鏡による観察 (Hamilton の方法) と、円筒ラウエ写真法による観察 (Webb の方法) の両方で検出された。第5図に同一 ひげ結晶に対する2種類の方法で得られた写真を示す。2 光束干渉顕微鏡写真では、ひげ結晶表面に走る干渉縞の傾きが、ねじれのため徐々に変化していくのがわかる。また円筒ラウエ写真では、垂直に立てたひげ結晶からのスポットがねじれのため傾いているのがわかる。これらの傾きから、このひげ結晶のパーガスベクトルを計算したところ、共にほぼ 1.1 nm (格子

第5図 同一の NaClO_3 ひげ結晶のねじれの検出 (上: 二光束干渉法, 下: 円筒ラウエ写真法)

第 6 図 その場観察実験装置の概略図

定数の 2 倍) の値を示した。他の例でも, 2 種の方法から求めたバーガースペクトルの値はほぼ一致した。

そこで, 成長実験前, まず暗視野照明で観察し, キャピラリやインクルージョンなどの無いものを選ぶ。その中から適当なひげ結晶を 2 光束干渉顕微鏡で調べ, Eshelby のねじれを測定してから, 種結晶として使用することにした。

3.3 成長実験の方法と条件

上に述べたような基準と方法で, ひげ結晶を選択し, 評価した後, 成長セル内にひげ結晶 1 本と, 水溶液 0.15 ml を封じ込んで, 温度調節ステージに装着する, 第 6 図にその配置を示した。実験では, 成長セルのくさびは, 太さ $50\ \mu\text{m}$ 前後のガラス棒, 光源は分光用 Na ランプ, 長時間観察のためポリ塩化ビニルによる密封法が用いられる。温度調節は, ペルチエ素子による加熱・冷却が, サーミスタによる温度検出により比例制御される方式を用いた。その精度は $\pm 1/50$ 度である。

こうして, 成長セルの温度を飽和温度から次第に階段状に降下させ, 各温度での結晶の成長と, 拡散場の状況とを写真撮影していく。

4. 成長実験の結果

4.1 変形させたひげ結晶の成長

前述のひげ結晶の評価法からは側面, 先端面ともに, 欠陥を含む太さ $30\text{--}50\ \mu\text{m}$ のひげ結晶を成長させた。ただし成長させる前にひげ結晶の端を折っておいた。すると折られた端の成長速度が大きくなり, タガネ状に変化した。

第 7 図はこの 1 例である。過飽和度を 4.4% に保ち, 150 分間成長させたときのひげ結晶である。このときの先端面の成長速度は, $1.46\ \mu\text{m}/\text{分}$, 側面の成長速度は, 中央部は $1.01\ \mu\text{m}/\text{分}$, 端部は $1.70\ \mu\text{m}/\text{分}$ である。

第 7 図 両端を折った太い NaClO_3 ひげ結晶の成長 (上: 150 分後の干渉縞, 下: 干渉縞から得た等濃度線, 1 → 5 の順に高濃度を示す)

第7図には干渉縞のずれから得られたあわせて5本の等濃度曲線を示した。成長速度の大きな所の近傍では、濃度勾配が低下し、等濃度曲線がふくらんでいるのがわかる。

ここで示したような拡散場は温度を降下させ、所期の温度に安定するのに要する時間(2分)内で、定常状態となって形成される。またこの定常状態は、実験に要する時間内で維持される。

4.2 細いひげ結晶の成長

前述のひげ結晶の評価法に従って選ばれた、太さ $10\mu\text{m}$ 以下で、途中で太さが変化しないひげ結晶を成長させてみた。

第8図にその例を示す。いずれも徐々に温度を下げていったときの1本のひげ結晶の変化を3枚の写真にとらえたものである。

過飽和度と成長速度とは第1表の通りである。bの場合には、自然核発生したバルクの結晶も同時に成長させている。

第8図には、写真1枚ごとに対応する等濃度線もあわせて示してある。この等濃度線は、過飽和度がバルクの過飽和度から、0.03%だけ低下している線である。

また、aで成長しているひげ結晶の最初の太さは、 $5\mu\text{m}$ 、2光干渉法から求められたバーグスペクトルの大きさは、 8.1nm (格子定数の12倍)である。bのそれは各々 $8\mu\text{m}$ 、 1.9nm (格子定数の3倍)となっている。

これらのひげ結晶の成長において、特徴的な点は、次の点である。

- 1) 低過飽和度では、先端面のみ成長する
- 2) 高過飽和度では、先端面、側面の両方とも成長する。
- 3) 等濃度線は、成長速度の増加と共に、成長界面から遠ざかり広がっていく。
- 4) 先端面の成長速度は、側面や、バルクのそれより、10~20倍にもなる。また先端面の

a			b			
$\sigma(\%)$	R_{tip}	R_{side}	$\sigma(\%)$	R_{tip}	R_{side}	R_{bulk}
1.0	1.7	0	2.7	11.8	0	0.93
3.9	7.9	0	4.4	20.0	0.1	2.2
9.6	20.3	0.8	8.6	21.3	0.7	2.4

第1表 第8図の成長速度 R (単位: $\mu\text{m}/\text{min}$.) と過飽和度 σ

第8図 細い NaClO_3 ひげ結晶の成長とその等濃度線

第9図 細い NaClO_3 ひげ結晶の成長速度と過飽和度との関係

第10図 水溶液濃度が低下し始める点から成長界面までの距離と成長速度との関係

濃度勾配は、成長速度も大きくその変化も大きいのに、大きな変化はみられない。

5) バルクの結晶の等濃度線のひろがりや側面と同程度でも、濃度勾配は、成長界面付近で急に高くなっている。このことと、バルク結晶の成長速度が側面のそれより大きいこととは一致する。

第9図には、第8図に示した2例の、先端面・側面各々の成長速度と、過飽和度との関係を示した。このグラフから次のような点が明らかである。

1) 側面の成長は、4%以上の過飽和度で生じる、これは、側面での2次元核成長を示唆する。また、側面の $R-\sigma$ 関係を、完全面での2次元核成長の理論式に、あわせると、ステップ自由エネルギーが求められる (Hayashi, Shichiri, 1974)。この実験では、イオン1個あたりのステップ自由エネルギーは、 $(10 \pm 3) \times 10^{-22} \text{ J}$ となる。

2) 先端面の成長には、臨界過飽和度は存在しない。これは、先端面でのらせん成長を示唆する。渦巻成長速度とバーガースペクトルの間には比例関係がある。

3) 過飽和度が7%を超え、側面の成長が十分に増加すると、先端面の成長速度が減少する。

第10図には、第8図aに示した例について、先端面、側面それぞれから、過飽和度が、バルクのそれより0.03%だけ低下している点までの距離 D が、成長速度 R に対する関係として示してある。成長速度の増加と共に D は大きくなる。側面は、成長速度は小さくとも、成長面が広いので、 D は急速に大きくなる。バルク結晶についても、側面と同様、 D の増大がある。

第11図には、ひげ結晶先端面前方の濃度勾配 (実線) を示した。破線はバルクの過飽和度である。先端面はその太さからわかる通り、きわめて小さいので、成長速度が大きくとも、

第11図 過飽和度と濃度勾配との関連 (実線: ひげ結晶先端面前方の濃度勾配, 破線: バルク水溶液の過飽和度)

第12図 過飽和度と濃度勾配との関連 (実線: ひげ結晶側面の法線方向の濃度勾配, 一点鎖線: バルク結晶の法線方向の濃度勾配, 破線: バルク水溶液の過飽和度)

固化量は小さい。そのため、濃度勾配は、あまり変化しない。

第12図には、ひげ結晶側面の法線方向の濃度勾配 (実線)、バルク結晶の法線方向の濃度勾配 (一点鎖線) を示した。破線はバルクの過飽和度である。バルク結晶の成長速度は、ひげ結晶先端面の成長速度より大きい。ところが界面の過飽和度は、ひげ結晶側面のそれよりバルク結晶の方がわずかであるが小さいことがわかる。

5. 拡散場と界面でのカイネティックス

5.1 成長界面での拡散場

実験結果で述べたように、ひげ結晶先端面は、側面やバルク結晶に比べて、10倍以上の大きな成長速度を示す。また、高過飽和度 (7%以上) では、成長速度の低下がみられる。

このことは、点状の成長界面とみなせる先端面が、周囲の広い範囲で拡散場を形成して、溶質の供給をうけるためである。高過飽和度になり、側面の成長がさかんになって今まで先端面が支配していた拡散場が、側面に奪われて、先端面の成長速度が低下すると考えられる。事実第8図の等濃度線のうち先端面の支配する部分の長さの減少と、成長速度の期待される値からの減少はよく一致することがわかった。

従って、成長速度は成長界面が溶質をとりこむことのできる拡散場の大小によって変化することが言える。

しかし、拡散場の大きさ (成長界面から濃度低下がはじまる点までの距離) に比べて、成

長界面を代表する長さが、大きくなると、この効果は顕著ではなくなる。この効果は、ひげ結晶先端面のような、点状すいこみに強くあらわれる。

第11図、第12図に示したように、この拡散場は、成長速度が大きいと遠くまで広がる可以说える。これは、第7図の変形されたひげ結晶についても言える。さらに、バルクの結晶のように、成長面も広く、成長速度も大きいような場合、濃度勾配は成長界面近傍で急に落ち込むことが検出された。

5.2 界面の安定性と成長機構

ひげ結晶については、その評価と、成長における R - σ 関係との両方の結果から、側面は、完全面で成長に寄与する欠陥を持たない。また先端面には、いろいろな大きさのバーガスベクトルをもたせぬ転位を含む可以说える。従って、ひげ結晶側面は、2次元核成長、先端面は渦巻成長をしているといえる。

さて、成長速度が拡散場の影響をうけるのは、成長界面が、拡散場のひろがりに比べて小さいときに限られることを示した。十分に広い成長界面では、成長速度を主に決定する因子は、界面への溶質の付着とキンクへの組み込み過程である。この場合、界面でのカイネティックスに応じた輸送量をまかなう拡散場が形成されると見るべきである。同じ過飽和度でも、変形を与えた部分とそうでない部分の成長速度は異なり、またバルク結晶と、ひげ結晶側面での成長速度が異なることも示した。これらは成長界面における成長に寄与する欠陥の密度の差異によるものとして、説明し得る。ここで、われわれは渦巻成長のみの状態から、2次元核成長が加わった成長機構を順次みていることになるのだろう。

第7図に示したような極端な欠陥密度の差を人為的に与えなければ、 NaClO_3 結晶は、その界面を平面に保って成長する。

この安定性を説明するために、Berg は成長界面上での表面拡散によって、溶質が均等に界面に供給されるとした。また、成長界面の法線方向の濃度勾配が一定であるから、均等な成長が得られるとする報告もある (Boscher, Goldshtaub, 1961)。表面拡散説はまだ確証がないし、法線濃度勾配一定説は事実と反する。平面の安定性を3次元拡散場に求めることは、3次元拡散過程が沿面成長の律速過程でないことを考えると無理がある。

Chernov は、ステップの密度の大小によって出来る低指数面からの界面の傾きと、そのステップの移動速度の積が一定になることで、法線成長速度が一定になっているとした (Chernov, 1963)。さらに、平面の安定性が破れる結晶サイズについても論及した。この仮定に、ステップ源としてのらせん転位と2次元核の場合を考え、結晶サイズの効果も考慮して、安定・不安定の領域を計算実験で求めた報告もある (Kuroda *et al.* 1977)。

Chernov の主張では、界面での過飽和度の不均一を補正する界面上のステップ密度 (界面のわずかな傾き) を与える係数 (面の方位に依存する) が導入された。

成長速度を R 、過飽和度を σ 、平衡濃度を N_0 、溶質の分子容を Ω としたとき、

$$R = \beta(n) \sigma N_0 \Omega$$

で与えられる β がその係数、すなわちカイネティック係数である。 n は界面の法線ベクトルである。さらに、この補正効果が及ばなくなる結晶の臨界サイズ l_c を、

$$l_c \simeq D / \varepsilon \beta,$$

で与えられるとした。ここで D は拡散係数、 ε は幾何学因子で、0.1くらいである (Seeger, 1953)。

第8図bにあるバルク結晶についてこれらを求めると、 β はほぼ一定で 10^{-4} cm/秒、 $l_c \simeq 1$

cm くらいになる。 β が濃度によって大きく変化することがないと仮定すれば, NaClO_3 では, この大きさまで界面の不安定性は発生しないことになる。また実際にも界面の不安定性は観察されていない。

5. 結 論

1) NaClO_3 ひげ結晶の, R- σ 関係から, 先端面はらせん成長, 側面は2次元核成長していることがわかった。2次元核形成の臨界過飽和度は4%である。また理論式にあわせてステップ自由エネルギーを求めると, $(10 \pm 3) \times 10^{-22}$ J/ion になった。

2) らせん転位の有無, 密度の大小は成長速度に比例する。らせん転位のバーガスベクトルの大きさと, 成長速度にも比例関係がある。

3) 結晶成長によって生ずる拡散場は, 定常的で, 成長速度が大きいと遠くまで広がる。成長界面・成長速度が共に大きく溶質供給が大きくなると濃度勾配は成長界面近傍で大きくなる。

4) 成長界面が溶質をとりこむことのできる拡散場の広さと成長速度は比例する。ただしこの効果は, 拡散場のひろがりに比べて, 結晶サイズが十分に小さいときにあらわれる。

5) 界面の安定性について考察された Chernov の主張に沿った解析を行ない, その主張を否定する結果は出なかった。

文 献

- Bennema, P. (1966): Technique for Measuring the Rate of Growth of Crystals from Solutions in Dependence on the Degree of Supersaturation at Low Supersaturations. *Phys. stat. sol.* 17, 555—562.
- Berg, W. F. (1938): Crystal Growth from Solutions. *Proc. Roy. Soc., A* 164, 79—95.
- Boscher, J. and Goldsztaub, S. (1961): Étude analogique de la fonction de concentration au voisinage d'un cristal en voie de croissance régulière. *Compt. Rend. (Paris)*. 253, 774—776.
- Bunn, C. W. (1949): Crystal Growth From Solution II. Concentration Gradients and the Rates of Growth of Crystals. *Disc. Faraday. Soc.*, No. 5, 132—144.
- Burton, W. K., Cabrera, N., and Frank, F. C. (1951): The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces. *Phil. Trans. Roy. Soc., A* 243, 299—358.
- Chernov, A. A. (1963): Crystals Growth Forms and their Kinetic Stability. *Soviet Phys.-Cryst.*, 8, 63—67.
- Dragsdorf, R. D. and Webb, W. W. (1958): Detection of Screw Dislocations in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Whiskers. *J. Appl. Phys.*, 29, 817—819.
- Eshelby, J. D. (1958): The Twist in a Crystal Whisker Containing a Dislocation. *Phil. Mag.*, 3, 440—447.
- Frank, F. C. (1949): The Influence of Dislocations on Crystal Growth. *Disc. Faraday Soc.*, No. 5, 48—54.
- Gyulai, Z. (1954): Festigkeits und Plastizitätseigenschaften von NaCl-Nadelkristallen. *Z. Physik*, 138, 317—321.
- Hamilton, D. R. (1960): Interferometric Determination of Twist and Polytype in Silicon Carbide Whisker. *J. Appl. Phys.*, 31, 112—116.
- Hayashi, M. and Shichiri, T. (1974): Theoretical and Experimental Study of the Growth of

- Perfect Crystals. J. Grystal Growth, 21, 254—260.
- Herring, C. and Galt, J. K. (1952) : Elastic and Plastic Properties of Very Small Metal Specimens. Phys. Rev., 85, 1060—1061.
- Holden, A. and Singer, P. (1968) : *Crystal and Crystal Growing*. Doubleday, New York.
- Humphreys-Owen, S. P. F. (1949) : Crystal growth from solution. Proc. Roy. Soc., A 197, 218—237.
- Kato, N. (1955) : Fibrous Growth of NaClO_3 on Single Crystal. J. Phys. Soc. Japan, 10, 1024—1025.
- Kern, R. (1953) : Étude de faciès de quelques cristaux ioniques a structure simple. Bull. Soc. franç. Miner. Cryst., 76, 325—391.
- Kuroda, T., Irisawa, T. and Ookawa, A. (1977) : Growth of a Polyhedral Crystal from Solution and its Morphological Stability. J. Crystal Growth, 42, 41—46.
- Mussard, F. and Goldsztaub, S. (1972) : Sur la Croissance du Chlorate de Sodium en Solution. J. Crystal Growth, 13/14, 445—448.
- Nabarro, F. R. N. and Jackson, P. J. (1958) : Growth of Grystal Whiskers, in *Growth and Perfection of Crystals*, (Ed.) Doremus, R. H., Roberts, B. W. and Turnbull, D., John Wiley and Sons, New York, pp. 13—101.
- 大川章哉 (1977) : 結晶成長, 裳華房
- Seeger, A. (1953) : Diffusion Problems Associated with the Growth of Crystals from Dilute Solution. Phil. Mag., 44, 1—13.
- 七里公毅 (1973) : NaCl ウィスカーの成長と観察, 固体物理, 8, 561—565.
- Wilcox, W. R. (1971) : The Role of Mass Transfer in Crystallization Processes, in *Preparation and Properties of Solid State Materials*, (Ed.) Lefever, R. A., Marcel Dekker, New York, pp. 37—182.

(昭和57年11月22日受理)