結 晶 成 長 過 程 の 諸 断 面

Various Stages in the Processes of Crystal Growth

加 藤 範 夫 * (Norio Kato)

こういう会にお招きいただきまして、また小泉先生や森本先生からご丁寧な紹介にあずかりましてありがとうございます。もともと私は化学式が覚えられないので物理を始めたいような者で、化学式より面倒な鉱物の名前を覚えられたいような者でありません。そういう者がこういう所へ来て勝手な話をするのは非常に気がひけるのですが、鉱物の方に役立つということを意識しないでよろしいといわれましたのでお引き受けした次第です。従ってこれからお話をすることが、鉱物学にどういふふうにお役にたつかわかりませんけれどもお許しいただきたいと思います。

結晶成長ということは、鉱物も結晶である以上何らかの意味では鉱物学と関係があるわけであります。ここでは結晶成長のメカニズムに話題をしぼってお話をしたいと思います。もともと気体とか液体の中でバラバラであった原子・分子が結晶という三次元周期的な配列を持つて到る過程を考えるのが結晶成長の問題であります。

この場合に大きく分けまして、macroscopicな立場とmicroscopicな立場があると思います。部城さんのお話にありましたような熱力学とか、拡散の問題、それから系全体の熱平衡の問題を扱うのがmacroな立場であります。一方microな立場というのは、原子構造とか原子・分子の運動に立脚する立場であります。鉱物学のように古い歴史を持った学問では、原子構造がはっきりする以前からmacroな立場で結晶成長の問題を扱うことが永く行なわれていたのであります。macroな立場では出来上った結晶の形を問題とします。ここで形というのは外形 (external form) のことであります。

microな立場では、先に結晶は三次元周期的に原子が奇麗に並んだものだといいたけれども、実はもう少し立入ってみますとそういう周期性、すなわち完全結晶からくい違っていることがわかります。実は原子・分子が規則正しく並んでいる結晶というのは余程理想化された場合であって、現実の結晶はその三次元周期性から離れています。今考えようとしている N 個の原子から出来上った結晶に対して、 $3N$ 個の原子の位置座標を指定すれば結晶の内部構造を指定した事になりますけれども、そういうことは到底出来ないことです。現在のわれわれの立場ではむしろ要素的な格子の乱れ、すなわち格子欠陥というものが、どのくらいの数あって、どういふふうに分布しているかという事を考えます。こ

* 名古屋大学工学部応用物理学教室

ういう micro な立場で考えるということは、結晶の内面的形 (internal form) まで立入って考えるということでもあります。

もちろんものごとは細かく立入る方がよろしいに違いないのですが、結晶成長の問題では単に消極的な意味でよろしいというだけでなく、もう少し積極的な意味で micro な立場を考えなければなりません。実は結晶成長のメカニズムに格子欠陥が非常に大きな役割を果たすという事がここ 15 年程前から明らかになってきました。従って結晶の成長を議論する時には、micro な立場が積極的に重要な意味を持っているといわなければなりません。これからのお話でも micro な立場に立つということと同時に、格子欠陥すなわち結晶の内面的な顔つきということを絶えず頭の中に置きながら議論をしていこうと思います。

とにかく、出発点においてバラバラであった原子・分子が集って結晶になっていくわけですが、その様子は歴史になぞらえていえば Adam と Eve の時代から、人口 20 ~ 25 億の現代社会という集団に発展する事柄に似ています。この予稿集を書く時に一寸あたってみましたら、30 億という数は大体 $3000 \text{ \AA}$ 立方の固体の中の原子数でありまして、それ程大きい数ではありません。何 cm^3 角という結晶を考えることは、歴史の跡をたどることよりもっと大変なことだということになります。

他方、結晶が気相から成長する場合と液相から成長する場合、それからここではほとんど問題にななくてよいのかも知れませんが固相から成長する場合があります。それらは非常に違うメカニズムに基いています。現代社会が出来上るにあたって、アジア人の社会がどうして出来たか、ヨーロッパ社会がどうして出来たかの差異ともいえましょう。実際どういう相から結晶が出来たかということを頭の中に置かずに兩一面的な話をする事は不可能であります。比較的是っきりわかってきた成長機構は気相からの成長と、溶液相——例えば水溶液からでもよろしいですが——からの成長であります。融液からの成長はまだ今の所よく解らない領域です。こゝではあまりはっきりしないことは懇よく逃げさせていただきます。

結晶成長過程を原子 1 個の状態から逐一論ずる事はとうていできません。そこである状態にある結晶の上にさらに原子・分子が附着していく時にどういふ事が起るかを論ずる事にします。いわば歴史の断面を見るようなものです。すなわち結晶成長過程のある断面をお話したいと思います。

まず第一に問題となるのは結晶の核がどうして出来るか、すなわち核形成の問題であります。しかし物理の方では核形成の問題というのはいつも解らないので不問に附す領域でありまして、Adam と Eve の神話の時代ということにしておきます。

つぎにそういう核が結晶と名付けられる状態になる時にはどんなことが起るのかという事を問題とします。皆さんがすでにご承知の事と思いますが、Thomson-Gibbs の液滴

のモデルを使ってお話ししたいと思います。Thomson-Gibbs の液滴モデルの問題というのは、要するに蒸気から水滴が出来る時にどれだけの大きさにならなければ水滴として大きくならないかというありふれた問題です。

熱力学の教える所によりますと、二相が共存する時、両相の化学ポテンシャルが等しくなった所で安定が実現します。蒸気圧が P である時の気相の化学ポテンシャルは、蒸気を理想気体と仮定するならば

$$\mu_{\text{gas}} = kT \ln P \quad (1)$$

であります (T : 絶対温度, k : Boltzman 定数)。液相、つまり水滴の化学ポテンシャルでは表面が存在する事によって表面エネルギーを無視する事が出来ません。水滴が小さい程、体積に対する表面積の割合が大きいのので、表面エネルギーの項が重要になります。表面に在る分子は、結晶内部に居る時よりも結合の度合いが弱いので、表面エネルギーの項は体積エネルギーの項よりも代数的にいて大きいはずで、数式で書きますと液滴の化学ポテンシャルは

$$\mu_{\text{liq}} = kT \ln P_{\infty} + \frac{2v}{r} \sigma \quad (2)$$

となります。ここに P_{∞} は液滴の半径 r が無限大の時に平衡を保つ蒸気圧で、この時には表面エネルギーの項 (第2項) が無視されます。 v は分子容積, σ は表面エネルギー密度 (表面張力) です。(1) 及び (2) 式を図で書きますと第1図のようになります。

両相の化学ポテンシャルが等しい時の水滴の半径を r_c と書きます。すなわち

$$r_c = \frac{2v}{kT} \ln P/P_{\infty} \quad (3)$$

もしも水滴の半径 r が r_c よりも小さい時には、 μ_{liq} の方が μ_{gas} よりも大きいので、分子は liquid の状態から gas の状態に移った方が全体の自由エネルギーは小さくなります*。一方 r が r_c より大きい場合には gas の状態の化学ポテンシャルの方が大きいので、分子は gas の状態から liquid の状態に移ります。すなわち $r = r_c$ の値が分子移動の臨界値です。しかしこの状態は本当の意味での熱平衡ではありません。何故かといいますと r が r_c より一寸でも大きい水滴では gas の方から liquid の方へ分子が移動するので水滴はますます大きくなります。逆に r が r_c よりも小さければ液滴は立消えてしまうからです。したがって、実は液滴は存在出来ません。両相の化学ポテンシャルが等しいというのは必要条件であって真の熱平衡に対する十分条件ではありません。

* 全系のフリー・エネルギー $\Phi = N_{\text{gas}} \mu_{\text{gas}} + N_{\text{liq}} \mu_{\text{liq}}$.

N_{gas} および N_{liq} はそれぞれ gas および liquid にある分子数

今までは三次元の媒質中の問題を考えてきました。これと同じ考えが二次元の問題にも適用出来ます。二次元の問題は結晶表面上の結晶核 (island と呼ばれます) を論ずる上で重要でありますので、三次元の場合について少し丁寧に核成長の問題を論じました。

第 1 図 気相及び液相の化学ポテンシャル

(結晶の場合には μ_{liq} を μ_{solid} と考えよう)

以上の考えを拡張して、結晶表面エネルギー密度が、面の方位に依存すると考えますと、熱平衡にある結晶の外形を論ずる事が出来ます。例えば "1" の面の表面エネルギー密度が "2" の面のそれよりも大きければ、分子は "1" の面から "2" の面へ移った方が全体の自由エネルギーが下ります。全系の自由エネルギーを最小にする条件で結晶の外形がきまります。しかし、以上の事は熱平衡に非常に永く保たれたという条件で成立つ事です。実際にはその条件が成立っているか否かが問題です。現実の結晶では成長している以上、熱平衡にあるとはいえないわけで、結晶の外形を論ずるためには、直接各面の成長速度をもって議論するのが妥当と思われる。

自由エネルギー極小の条件で結晶外形を求める事を解析的に行なうことは非常に大変で

すが、もしも表面エネルギー密度が、各面について与えられているならば、作図法で外形を求める事が出来ます。これを Wulff の作図法と呼びます。一般に $\{100\}$ とか $\{110\}$ 面のような低指数面は表面エネルギー密度が小さいので、それらの面がよく発達すべきであるという常識的な事柄が結論出来ます。

以上、事柄としては微小な結晶核の成長の問題を扱ってきたわけですが、取扱い方としては熱力学のような macro な立場をとってきました。それはやむを得ないからであります。本当はもっと分子運動を追跡して micro な立場で論ずべきであります。次のお話は、事柄としては大きい結晶面について話せるのですが、本当の意味で micro な立場で論ずる事とします。しかしまだ転位の如き格子欠陥が理解されていない時代のお話です。すなわち完全な結晶がどのように成長するかという事を考えます。Kossel や Curanski がいい出した理論です。

結晶表面は第 2 図のように二つに大別する事が出来ます。一つは完全結晶面 (perfect surface) と呼ばれるものです。表面に出ている総ての原子が平等な立場で周囲の原子

(a) 完全結晶面

(b) 不完全結晶面

第 2 図 結晶表面の種類

と結びついているような面です。別に (210) の如き面では表面に出ている原子が必ずしも同等ではありません。

そのような面を不完全結晶面 (imperfect surface) と呼びます。しかしそのような表面は必ず完全結晶面の階段 (step) から出来ています。macro に見れば (210) 面ですが、micro に見ると階段から出来ています。少し先走ってというわけですが、原子は階段につき易いので、過飽和の状態では階段が前進し結晶は完全結晶面で閉まれると思われます。ですから結晶成長を論ずるには、完全結晶面の上でどういう事が起るかを考えなければなりません。

話を元にもどし、macro にみれば完全結晶面であるような表面を micro な立場でみる事にします。最も一般的には、第3図の如く、表面に階段があり、階段には折れ曲り (kink) があると考えられます。ここで原子の代表的な位置を考え、それぞれ A, B, C... と名付けます。つぎにこれらの位置にある原子と結晶の結びつきを考えます。例えば A の原子は、左右前後と結びつき、上方だけが結びついていませんから結びつきが一番強い原子という事が出来ます。このように順番に考えてみますと、A の次に強く結びついている原子は B であり、その次は C、その次は D となり、最後に E が最も弱く結びついていると考えられます。

第 3 図 Kossel 結 晶 面

今外側を気体と仮定して、これと熱平衡を保っている結晶を考えます。Eにある原子は

気体の中に飛び出し易いけれども、再び表面上 E の位置にもどります。また表面上 E の位置を点々と動きまわります。その中に D または C の位置につきます。C につけば kink の位置が一つ前進し、遂には step に kink が無くなります。しかし step 上の D に原子がつけば、新しい kink を作るの、前述の kink が前進する過程をくりかえして step 自身が前進することになります。以上の事柄は kink の存在確率や、結晶表面の二次元気体の衝突距離、濃度を統計力学的に調べてみるとわずかに過飽和な結晶表面で実現していることがわかります。もしそうだとしますと結晶表面は結局完全結晶面で囲まれます。結晶がさらに、面に垂直に成長するためには再び E の位置に、原子が恒久的に附着しなければなりません。いかえれば、安定な二次元核 (island) が出来なければなりません。ところが以前にのべたように、二次元気体の中で核 (island) が出来て成長するためには三次元蒸気の中で水滴が出来ることと似た事情があります。二次元核がつぎの臨界値 ρ_c よりも大きくならなければなりません。

$$\rho_c = \frac{Sa^2}{kT} \ln \frac{P}{P_\infty} \quad (4)$$

(a^2 : 分子面積, S : 二次元核の edge フリーエネルギー)

臨界値をこえた核は急速に成長しますが、二次元核が臨界値をこえる事は容易でありません。

結晶の成長速度を律する条件は、step の移動速度ではなく、核が出来る割合であります。与えられた過飽和度に対する核の出来る割合 ($\frac{dz}{dt}$) は、分子論的または速度論的な計算をしてみなければなりません。この割合で原子層が一枚出来るので、結晶面に垂直な方向に成長する速度 (R) は次のように与えられます。

$$R = a \frac{dz}{dt} \quad (5)$$

実際に $\frac{dz}{dt}$ を求めてみますと、これが非常に小さいことが結論されます。普通過飽和度は次のように定義します。

$$\alpha = P/P_\infty \quad (6)$$

ここに P_∞ は無限に大きい結晶に対する飽和蒸気圧です。例えば 1 ヶ月に 1μ というような小さい成長を実現するためにも、過飽和度 α を 30% ~ 50% に高めることが必要です。しかし実際には蒸気からの成長でも水溶液からの成長の場合でも 0.1% という過飽和度で充分成長が認められます。この矛盾は完全結晶面上に何の欠陥も無い表面 (Kossel 面) を考えたことに起因します。Kossel の理論はいわばユートピアの社会を論じていることになります。

少しばかり欲深い人間のいる社会の方が発展するというお話が次の Frank の理論であります。Frank の理論では screw 転位と呼ばれる線状欠陥が結晶中に一本入っている結晶のモデルを出発点とします。screw 転位について一寸説明をします。第 4 図の AA' が screw 転位です。原子面は AA' の回りにラセン的に持ち上がっています。結晶面で見

第 4 図 Frank 結 晶 面

AA' : Screw 転位, AA'' : step

ると図のように転位の中心 A から結晶の端 A'' に到る step が出来ています。転位から充分離れた所ではほとんど完全結晶と違いがありません。しかし転位の近傍だけを見ますと、転位を一回りすると一階段だけ原子面が高くなるので原子面は非常に大きな傾きを持っていることがわかります。転位としてはこの他の型のものもいろいろありますが、それらは結晶の機械的性質と結びついて大きな役割を果たしています。

結晶成長に対しても転位が作る step が重要な役割を果たすことは Kossel の理論から容易に推論出来ます。step は前進するわけですが、今度は転位の中心 A の回りをとり巻きます。完全結晶の上に出た step の場合には、step が結晶の端に達した時に消滅しますが、転位から出来た step はぐるぐる回るだけで消滅することがありません。従って新たに二次元核を作る必要がありません。step の移動という要因だけで成長を論ずることが出来ます。step の形状は転位の位置の曲率半径が二次元の臨界半径 ρ_c と等しくなる

ようなアルキメデスうず巻となることが結論されます。以後は全体がA点の回りを回転します。

結晶の一点に着目すれば、一定の間隔で step が次から次へと一方向によぎってゆきます。したがって面に垂直な成長の速さは

$$R = \frac{v_{\infty}}{B} a$$

で与えられます。ここに v_{∞} は直線状 step が前進する速さ、 B は転位より充分遠い所における step 間の距離、 a は step の高さです。 v_{∞} は $(\alpha - 1)$ に比例し、 B は臨界半径 ρ_c に比例します。 ρ_c は α が小さい時には $(\alpha - 1)^{-1}$ に比例しますから、成長速度は $(\alpha - 1)^2$ に比例します。これを放物律則といいます。ただし上の議論は step の前進が互に独立であることを仮定しています。これは過飽和度が低い場合に成立つことで、過飽和度が高くなって、step 間の距離が縮まってくると、近接した step に原子が吸いとられるために、step の前進は押えられます。このことを考慮に入れますと、成長速度は $(\alpha - 1)$ に比例することがわかります。これを線型則と呼びます。これらのことは昔から認められていたことです。

結論として、Frank のメカニズムは二次元の核形成を必要とせず、step の進む速さと step 間の距離を考えることで成長速度を規定することが出来ます。この理論に基づく、過飽和度 α が 1% 位の時に $100 \text{ \AA}/\text{sec}$ 程度の成長速度が期待されます。数多くの物質について、結晶表面にスパイラル状 step が観測されております。砂川さんも鉱物の上で数多く見ておられます。事実、Frank の理論の実証として初めて提出されたスパイラル状成長模様は Griffin が緑柱石という鉱物の上で発見したものです。このような step がいろいろな物質で見られるということから、Frank のメカニズムは疑う余地が無いといえます。実証の問題については後でまた述べたいと思います。

次に Frank のメカニズムのほかに、結晶成長を促すメカニズムが考えられないかという点について触れてみます。Frank の理論の本質は二次元の核生成を必要としない点にあります。すなわち尽きることのない step の供給源があればよいわけです。よく考えてみれば、転位は必ずしも screw 転位である必要はないので edge 転位でも、結晶表面に step を作ればよろしい。したがって edge 転位が結晶面に斜めに入っている場合には結晶表面に step を作るので、上述のメカニズムをそのまま適用することが出来ます。

最近次のような考えも提出されています。詳しい幾何学的な説明はやめますが、diamond 構造で (111) 板状結晶中に (111) 双晶面が 2 枚入っているとしますと、結晶のヘリの所で (111) 以外の {111} 面が凹入角を作ります。この凹入角が上述の step の役割を果たします。実際 Ge のリボン状にはやく成長した結晶では必ず偶数枚の双晶が含まれていることがわかっております。また BaTiO_3 の「ちょうちょう型」結晶でほぼこれに似た

メカニズムが働いていると考えられております。

Kossel - Frank の理論はまことにみごとな理論であります、必ずしもそればかりで話がすみません。第1に現実の結晶は必ずしも完全結晶面のみで囲まれていない。かなり高次の指数を持った面が出ています。また実際の結晶表面は、波打った面から出来ています。Kossel - Frank の理論では、不完全結晶面は step の移動によってたちまち完全結晶面にならなければなりません。次によく発達した結晶面を見ますと、しばしばスパイラル模様、または同心円模様が出ていますが、成長の中心から充分離れた所では step の高さが非常に高くなっています。成長の中心では step の見わけがつかないことが普通です。Kossel - Frank の理論では原子層の step しか考えないので、通常の光学顕微鏡では見えないはずで、—— 砂川さんのやっておられるような multiple beam 干渉法を用いれば別ですが—— したがって、今まで成長 step として一原子層のみを考えたのは特殊な話で、もっと背の高い step を考えなければなりません。

背の高い step も一原子 step の重なりまたは密集したものとして取扱うことが出来ます。数学的な議論をやかましくとり上げる時間はありませんが、要するに一原子 step が結晶表面を移動し、その分布状態で現実の結晶の外形が出来上っていると考えます。この問題を意識的に取上げたのが Frank および Cabrera であります。このことだけを考えますと、彼等の理論は結晶成長の問題に対する大きな寄与とは考えられませんが、不純物の作用を併せ考えますと、大きな意味をもっています。

もし不純物が無かったとしますと step が稠密な所では step の移動速度が遅くなります。それは、原子の供給が拡散で規定されていますから step 1 本当りに附着する原子数が減ずるためです。溶解の場合も事情は同じであります。ところが不純物がありますと事情が変わります。再び話を成長の場合にもどします。step と step の間隔が長ければそれだけ長い時間、結晶面が外界にさらされることになり、不純物に毒される可能性が高まります。したがって step 密度が小さい程 step の移動が遅いという事情が現われます。こうなりますと step 密度の高い所が形成されてゆきます。よくひかれる例ですがバスの運行を考えてみると、お客のいない時にはバスは一定の速さで動きますが、お客さんがいますと、彼等をひろっていかねばなりませんのでバスの進みが遅くなります。一たんバスの密度に濃淡が出来ますと、濃い所では 1 台当りのお客数が少なくてすむのでそれ程遅れません。一方遅れたバスは、長く待たされたお客をひろうので益々遅れます。このようにして車庫を出る時には等間隔で発車しても、ある特定なバスだけがお客を運びその後は空バスが密集するということになります。結晶成長の問題では、バスが step、お客さんが不純物であります。このようにして不純物があると結晶表面は第 5 図のようになるものと想像されます。step 密度に飛びの出来ることが特徴的です。前に述べた成長中心から充分遠い所でみられる step はおそらくこのような step の集積をみているものと思われる

ます。これを Frank は bunching (集束) と名づけました。Kossel のユートピア結晶に対し、格子欠陥と不純物を含む結晶が現実の結晶であります。

第5図 Bunching による結晶表面の形, $y = f(x)$

破線は step 密度を描いたもの

融液からの成長の場合には上に述べた議論はあてはまらないと考えられています。それは融液からの場合には、同一原子が結晶の外側に、結晶とほとんど同じ密度で接しているからです。今まで述べたようなきれいな step は出来ず step 密度が非常に高い状態にあります。そのような結晶面からの成長では二次元の核生成を必要ともしませんし、step のような前進という考えも無意味です。はげしい凹凸のある表面に原子が附着することを議論しなくてはなりません。しかしそのようなことは融液の原子的構造がよくわかっていませんので非常に難しい問題と思われています。

今まで理論的なお話をおもにのべてきましたか、もう少し具体的にするために、われわれの研究室で行ってきた実験のお話を少しのべてみたいと思います。ご承知のように whisker と呼ばれる面白い結晶があります。whisker という言葉は針状結晶の代名詞と思っていただきたいと思います。whisker にもいろいろのタイプのものがありますが、ここでは空中で作った NaCl-whisker をとりあげます。1 cm² 位の素焼板を食塩の水溶液に入れ、これを取り出して空中で乾かしておきますと、どういふ原因がよくわかりませんが、非常に細い(〜数 μ) 結晶が生えてきます。X 線で調べてみるとこれが単結晶で

あることは確かであります。但し、比較的太いもの ($\sim 50 \mu$) や始めから折れ曲って生えた結晶では必ずしも単結晶ではありません。ここではこのような whisker が何故出来たかということではなくて、これを種結晶として結晶を成長させる話をします。

whisker を再び水溶液中に入れます。過飽和の状態においては通常の考えでは、結晶は成長するはずで。しかし実際には成長が認められません。それは whisker が非常に完全な結晶であろうということがいろいろな方面から推定されますので Kossel の理論を裏付けるものと思われます。whisker の中央をガラス棒に wax でとめます。写真 1 の左側が結晶が出来たそのままの状態になっております。右側は whisker を素焼から折り取る操作で格子欠陥を導入したと考えられます。この写真は過飽和度の 3% で数日間放置した後の状態ですが、右側が大きく成長し、左側は成長しません。

whisker が空中で出来る時に結晶の軸方向に screw 転位が一本入っていて、軸方向にだけ伸びるという考えをもつ人がいたわけですが、上述の実験をやってみますと、それは違うということがわかります。

故意に結晶を曲げて kink を作ったり彎曲させた結晶と成長したままの結晶を比較しても、塑性変形が結晶成長を著しく促進することがわかります。なお弾性変形を与えただけでは完全結晶と変わりありません。

また変形した部分から結晶成長がおこることは、kink の位置が最も太り、その両側の完全結晶の部分が細く taper がつくことからわかります。また、前に述べた bunching 現象が存在することも知られます。

以上の実験でも結晶成長をある程度制御することができたわけですが、つぎのお話はさらに自由自在に成長を制御出来た例として興味深い仕事です。やはり whisker を問題にするのですけれども、水溶液からの whisker とは違い、蒸気から成長させた結晶の例です。 SiCl_4 を分解して Si gas を作り石英管の壁等に whisker を成長させることができます。まず光学顕微鏡で観察しても先端が丸くなっていることがわかります。また電子顕微鏡で見ますと、先端に何か黒いものがついていて、明らかに電子線に対し透過能の悪いものがついていることがわかります。この Si-whisker の成長には金が不純物として重要な役割を果たしていることが以前から経験的に知られていました。そこで Bell Telephone の Wagner らは、先端についているものはおそらく金であろうと考えました。そこで彼らは Si 単結晶を下地に用い、その上に金粒子を置いて、一方から Si 蒸気を送ってみました。全体の温度は 800°C ぐらいに保ちます。この温度では金も Si も融けませんが、その固溶体は融けて液滴となります。過飽和蒸気圧の下で液滴に Si が入ると、温度一定の条件では液滴中の Si が過剰となり、Si が下地に沈着します。したがって液滴の大きさできまる細い Si の針状結晶が出来ます。Si が Vapor から Liquid を経て Solid になるという意味で彼らは上述のメカニズムを VLS メカニズムと名づけました。いかに意識的に whis-

kerを生やすことが出来るかといいますと、Siの上に金粒子でVLSという字を書きvaporを送りますと写真2のような字が書けます。この場合のwhisker 1本は0.2か0.3mmくらいの長さで、太さも0.1mm程度ですから、もはやwhiskerの概念には当てはまらないかもしれません。

Dr. Wagnerと小生は以前Harvardで友達であったものですから、先日Bell TelephoneのPhann氏が私の所に立寄りました折、Wagnerからのお土産だといって、写真の品と同じものを置いていきましたので、興味をお持ちの方は、実物をお見せ致します。私の話はこれくらいに致します。

(なお、本稿よりもたちいった総合報告を“金属物理”11巻6号(1965)、243ページに記したので、御参照いただければ幸甚である。)

〔 討 論 〕

久米：Siのwhiskerをはじめて造ったときはAuが入れてなかったと思いますが、その時の機構は如何なのでしょうか。

加藤：Auを入れないと思っても、非常に微量な不純物は存在するわけで、おそらくNi, Au, Agなどの金属が存在していたものと思われます。

川井：KClのときに金に対応するものは何ですか。

加藤：ここでお話したSiとKClのwhiskerはでき方が本質的に違っているかもしれません。KClはぬれた結晶からの成長であり、Siは蒸気からの成長ですから。しかしあるいは同じであるのかもしれません。事実KClの場合にも不純物が効いている可能性はあります。しかし詳しいことはわからないと申した方がよいと思います。

川井：何故にSiにおいては金の下に完全なdislocation-lessなwhiskerができるのですか。

加藤：Au粒子の大きさは非常に小さい(0.1mm以下)ですから、その範囲で下地結晶が完全ならそのまま完全結晶のwhiskerができます。たとえその中にdislocationがあったとしても、結晶表面(通常(111)面を用います)に正確に垂直であることは確率的におこり得ないので、dislocationはwhiskerの横に出てしまい、以後の成長はdislocation-freeな結晶成長となります。またwhisker内部に新たに発生する可能性は、結晶が細く、strainを解放することが容易なので、少いと考えてよいと思います。

中平：AuがSiのwhiskerの原因であるとき、Siと固溶して融点をさげることが必要でしょうか。

結晶成長過程の諸断面

写真1 KCl whiskersの水溶液中における成長
($\alpha = 1.03$) (木下, 七里, 加藤による)

写真2 Si上に生やしたSi-whiskers
(Wagner及びEllisによる)

加藤：Wagnerらの考えでは、液相の現われることが本質的でありますから必要だと思います。

中平：固溶しなくとも不純物のための local な strain が役割をしないのですか。

加藤：お答えになるか否かわからないのですが、われわれの実験室で、NaCl whisker で非常に完全なものをほとんど弾性限界まで彎曲して、成長させてみたのですが、すこしも成長しませんでした。私の考えでは、弾性ひずみは、結晶成長に役割を果さず、転位の場合においても、結晶面上の step が重要なのであると思います。

中平：strain field が全体にわたっておらず localize されていたらどうでしょうか。

加藤：localize の程度が問題ですが、今の所 localize している strain が成長を促進させるというメカニズムを考えることができません。