異なつた相からの結晶成長機構の相違

Difference in the Mechanism of Crystal Growth from Different Phases

砂 川 一 郎 (Ichiro Sunagawa)*

1. は じ め に

一口に結晶成長といっても、その機構は必ずしも単純ではない。気相、溶液相、融液相あるいは固相からの成長はそれぞれ異つた特徴をもっているはずで、すべてを一樣にとりあつかうことはできない。これが、結晶成長機構の研究をむずかしくしている原因の一つである。

天然の鉱物の結晶成長機構を考えるにあたつても、この事情は同じである。火山岩の晶洞や火山の噴気口周辺に形成された気相成長の鉱物と、鉱脈中の鉱物、造岩鉱物や變成鉱物などの成長機構をすべて一樣にとりあつかうことができないのはいうまでもなからう。この討論会で、水熱育成法、フラックス法、高圧合成法などと分類して話題が提供されているのも、その辺を考慮した上のことと思われる。

さて、それならば異つた相からの結晶成長機構はどのように異っているのであろうか？ 我々が結晶成長の問題を考えるにあたつて、どのような基準で分類整理するのがよいのであろうか？ その基準から天然での結晶成長はどのように理解されるだろうか？ これらの問題点を大まかな形で考察し、異つた相から成長した同一種結晶の表面構造を比較することによって、その考察を検討してみようとするのが本文の目的である。

2. 異なつた相からの成長機構の相違

結晶成長のプロセスは、1) 原子あるいは分子の移動集合、2) 安定核の形成、3) 結晶の成長の3段階にわけることができる。核形成は、気相や液相

* 地質調査所鉱床部

からの成長だけでなく、固相からの成長でも存在する現象である。

1), 2) の段階でもっとも重要な要素は系の濃縮度の問題であり, 3) の段階では液相固相間の境界面の形態が重要な要素となろう。したがって, この2つの面で, 気相, 溶液相, 融液相, 固相からの結晶成長が互にどのように異っているかを検討してみることが, まず必要である。この立場からみると, 前の3つの相からの成長と, 固相からの成長とがまず2大別できることが容易に理解できよう。気相, 溶液相, 融液相からの成長では, それぞれの間に程度の差は存在するが, 本質的には不規則な配列をしている液相中の原子や分子(以後粒子とよぶ)が集合して, 規則正しい原子配列をもった安定な大きさの核をつくり, その表面に粒子が供給されることによって結晶が育ってゆくのが結晶成長の過程である。これに対して, 固相からの結晶成長では, 出発物質はすでに規則正しい原子配列をもっている結晶である。これらの結晶粒の境界にたくわえられている歪エネルギーが, 外から加えられた熱エネルギーによって解放され再配列をおこしながら境界が移動することによって結晶粒の粗大化がおこるのが再結晶作用とよばれている固相からの結晶成長のプロセスである。

再結晶作用には1次再結晶作用と2次再結晶作用があるが, そのプロセスは本質的には同じと考えてもよい。また, 再結晶作用における核形成の機構については, 結晶粒中の歪の多い部分が瞬間的に熔融状態になった上で原子の再配列が起るという理論(Beckerの理論)と, 転位の移動再配列によって完全結晶の小さい領域がつくられ, これが周囲よりも表面エネルギーが小さいために安定な核となるという理論(BeckやCahnの理論)とがだされている。

天然現象として, 厳密に固相からの再結晶作用に対応する現象は石灰岩の大理石化などであろう。変成作用によってつくられた変成鉱物の結晶成長を, 1:1でこの再結晶作用に単純に対応させることは危険である。なぜなら, 変成作用のプロセスでは結晶粒間や鉱物中にふくまれている H_2O や揮発性成分の存在によって, すくなくとも1部は溶液の状態になっている可能性があるからで, このような場合は当然溶液相からの成長として考えねばならないであろう。

気相, 溶液相, 融液相からの結晶成長は, 固相からの成長と対応させるときには1まとめにしてとりあつかうことができるが, それ自身の中はさらに

2大別すべき要素をふくんでいる。まず液—固相間の濃縮度の相違をとってみると、気相および溶液相からの結晶成長では、液相（気相もふくむ）と固相の間にはいちじるしい濃縮度の相違がある。固相中の原子ないし分子の濃縮度にくらべて、液相中のそれはいちじるしく稀薄な状態にあるといえる。したがって、その稀薄状態から粒子が移動集合することによって最初の核が形成される。換言すれば濃縮によって核形成がおこるわけである。換言すれば、過飽和状態の出現が核形成の前驅となる。

一たん形成された核を出発点として結晶成長が進行するプロセスは、過飽和度の程度によって多少の違いはある。過飽和度が低い場合には、系中からかなりの距離を輸送されてきた粒子が結晶の表面にもたらされ、表面上をしばらくはいまわる。その間にキンクやステップ、あるいはラセン転位に遭遇し、そこに吸着されることによって結晶成長がおこなわれる。そのため、液—固の境界面は低指数のスムーズな結晶面となる。したがって、層成長ないし渦巻成長が中心となるであろう。いずれの機構をとるかは、過飽和度や結晶化学的性質などの複雑なファクターによってきめられる。これらのファクター中最も支配的なものは過飽和度で、低い過飽和度下では渦巻成長が、比較的高い過飽和度下では層成長が中心となるであろう。

気相、溶液相からの成長を比較した場合、気相からの成長の方が渦巻成長が支配的になることが予想される。これらのことは、Burton, Cabrera, Frank (1951) による2次元核形成に必要な過飽和度の計算結果から類推できよう。また、Frank による渦巻成長理論 (1949) は、まず低過飽和度下の気相からの成長に対して考えられたもので、次いで溶液相からの成長にまで拡張されたものである。

上記よりも過飽和度がさらに高い条件下では、液相から固相へもたらされる粒子の頻度は高まり、固相表面をうごきまわりながら固相に組みこまれる速度を上まるようになる。そのため、粒子は、結晶面上に2次元核をつくったり、表面上のステップに吸着されるよりも、核形成のより容易な場所である結晶の隅や稜に吸着されて、そこに核を形成する。したがって、成長層は結晶内部から出発して外にむかってひろがるよりは、稜や隅にできた核を出発点として、結晶の外側から内側にむかってひろがってゆく。この成長層が結晶面を埋めつくして平坦な面を形成するか、あるいは埋めつくすことができないで、骸晶状の結晶面を形成するかは、稜や隅における核形成の速度

第1図 結晶面上の過飽和度分布（点線）と成長様式

(a) 渦巻成長 (b) 骸晶 (c) 樹枝状晶

（したがって過飽和度）と成長層のひろがり速度の比によってきめられる。

過飽和度がさらに高い条件下では、稜や隅における核形成の速度は一層はやまるから、新たに形成された核の稜や隅に次々に核形成がおこなわれて、いわゆる樹枝状結晶が形成される。Papapetrou (1935) によると、樹枝状結晶が形成されるような高い過飽和度下での成長でも、気相あるいは溶液相からの成長では樹枝を構成する個々の結晶粒が低指数の結晶面でとりまかれていた例が多く、隅や稜が丸味をもっている例は少ない。

上述の、渦巻成長—層成長—骸晶の形成—樹枝状結晶の形成という一連の系列と過飽和度の関係は、結晶面上の過飽和度分布から統一的に説明することができる (Chernov 1965)。成長中の結晶面上の過飽和度は第1図で示したように結晶面上で一様ではなく、面中心でもっとも低く、液相中につきだしている稜や隅で高い (Berg (1938) 効果)。成長中の結晶面上の過飽和度が全体として低く、稜や隅で2次元核形成を起すに足りないときには、面中心などに存在するラセン転位が成長源となって渦巻成長がおこなわれる。過飽和度が高まって、稜・隅での2次元核形成が可能な条件となるとそこが主な成長源となり骸晶の形成がおこなわれる。さらに高い過飽和度下では液相から固相への拡散が主な駆動力となって樹枝状成長がおこなわれるわけである。実際の結晶成長のプロセスは丁度この逆の過程で SiC の結晶などでは、この全過程が観察できる。また Buerger (1932) の lineage structure もこの過程を示しているものと考えられよう。

さて、上記の過程のうち渦巻成長、層成長、骸晶の形成では、液—固境界面は分子的にみてスムーズな低指数面である。樹枝状結晶でも、樹枝を構成する個々の結晶粒は大部分の場合、低指数の結晶面でかこまれており、僅に隅や稜で丸味をもった結晶となる場合がある。したがって、気相や溶液相からの成長では、液固境界面の形態は一般に低指数のスムーズな結晶面であると

考えることができる。

これに対して、融液相からの成長では事情はいちじるしく違ってくる。まず、代表的な単成分系の融液相からの成長を考えてみよう。この場合の液相の構造については、いろいろな議論があつて十分定まっていない。しかし、液—固間の密度差、原子間距離の差はせいぜい数%程度と考えられている。したがって、このような場合濃縮によって核形成をおこすことはできない。そのため、過飽和状態の到達が核形成の前驅となるかわりに、過冷却状態の到達が同じ役割を果す。この点が、気相、溶液相からの成長と本質的に違っている点の1つである。また、気相、溶液相からの成長では、原子や分子は遠距離から輸送されて結晶面上に到達するが、融液相からの成長では輸送距離はきわめて短距離で1ないし数分子層の厚さであると考えられている。これが相違点の第2である。第3の重要な相違点は液—固境界面の形態（あるいは構造）である。

融液相からの成長における液—固境界面の構造については Burton, Cabrera, Frank による検討と、最近の Jackson (Jackson 1958, Jackson et al. 1967) による検討とがある。前者は、2, 3の結晶面について、それ以上では完全にあられた状態になる臨界温度 T_c の計算をおこなった。それによると、環境を気相ないし溶液相とした場合の T_c は単純立方格子で (100) 1000°C , (110) 400°C , (111) -30°C , 面心立方格子で (111) 1700°C である。結晶化温度が T_c よりも高ければ、液—固境界面は荒れた状態になり、低ければスムーズな状態になるから、上の結果からみると気相、溶液相からの成長では少くとも1種類の面はスムーズな面となるはずである。ところが、これに対して融液相からの成長では、 T_c はもっと低い値になるはずで、したがって液—固境界面は荒れた状態になっている確率の方が高いであろう。

一方、Jackson の理論では、液—固の転移が単原子層の厚さの遷移層で起るという仮定にたつて、この原子層を原子が占拠するときの自由エネルギーの変化 $\frac{\Delta F_s}{NkT_M}$ を計算し、この値を縦軸にとり原子が占拠している比率 N_A/N を横軸にとって、 α の種々の値に対する曲線を書いてみた。ここで、

N は結晶表面の格子点の数

N_A はこれに接する単原子層を占拠した原子の数

$$\text{で、} \quad \frac{\Delta F_s}{NkT_M} = \frac{\alpha N_A(N - N_A)}{N^2} - \ln\left(\frac{N}{N - N_A}\right) - \frac{N_A}{N} \ln\left(\frac{N - N_A}{N_A}\right)$$

第 2 図 (Jackson 1967 より)

に極小をもっている。このことは $\alpha < 2$ では完全に無秩序な荒れた面になり、 $\alpha > 2$ では表面の格子点が完全に占められているか、ないしは完全に空であるかのいずれかで、この状態はスムーズな表面に対応している。

さて、 α は結晶の構造と表面の方位とに関係している。金属の液一固境界面での α はすべて < 2 であるが、蒸気一固相の境界面は $\alpha > 2$ となるから、金属は融液からの成長では境界面が荒れた面になり、気相からの成長ではスムーズな面となる。また、ザロールでは $\alpha > 2$ 、氷では c 軸方向では $\alpha = 2$ 、垂直方向では $\alpha < 2$ と計算されている。このほか、Ga, Ti, Bi, I, Br, Sb, Ge, Si などでは液一固境界面で $\alpha > 2$ と計算されている。このようにみえてくると、融液から成長する金属の場合にはスムーズな表面はまったく期待できないが、それ以外の結晶では、融液からの成長でもスムーズな境界面、したがって多面体成長の可能性を無視することはできないということになる。事実、ザロール、Hg, P_2O_5 などの少数の例については、多面体成長、あるいは渦巻成長が報告されている。しかしながら、同一物質でも気相や溶液相からの成長と比べた場合、融液相からの成長でスムーズな境界面が存在する確率ははるかに低いであろうことは間違いないようである。

金属分野での実験結果によると、液一固境界面の形態は液相と固相間の熱の流れ方によって変り、低指数面、等温面にそった曲面、樹枝状結晶の 3 種

$$\text{ここで、} \alpha = \frac{L}{qT_M} \cdot \frac{q}{\nu}$$

ν は全隣接原子位置の数

q はそのうち原子が占めている数

L は融解の潜熱

T_M は平衡温度

である。

このようにして描いた $\Delta F_s / (N_A k T_M)$ 対 N_A / N の図は第 2 図に示すごとくである。これから $\alpha = 2$ を境として、 α の曲線の形が変わることがわかる。すなわち $\alpha < 2$ では $N_A = 1/2 N$ に極小があるのに対して、 $\alpha > 2$ では N_A / N が 0 に近いところと 1.0 に近いところの 2 ケ所

類の形態が可能である。このうち、最も一般的であるのは 2) と 3) である。低指数のスムーズな面で境されるのは、理想的な平衡状態の場合に限られる。

さて、このような荒れた液—固境界面の前進は、スムーズな低指数の結晶面の成長とは本質的に異っている。スムーズな境界面では、表面上にもたらされた粒子がその位置で直接吸着されて固相にくみいれられることはできないので、表面をある距離はいまわって、その間にステップやキンクに遭遇する結果固相にくみいれられるわけである。したがって層成長や渦巻成長が成長機構の中心になる。これに対して荒れた面はキンクのみで構成されているから、粒子は直接吸着され表面をはいまわる必要が全くなくなる。したがって 2 次元核形成の必要性も、ラセン転位の必要性も全くなくなる。この点で、単成分系の融液相からの成長と溶液相や気相からの成長とはいちじるしく異っているわけである。

2 元系融液からの成長では、単成分系融液相からの成長に影響を与えていた条件のほかに組成過冷却の要素が加味されてくるので、液—固境界面の形態は一層複雑になる。柱状節理状、細胞状、層状、液滴状などの特殊な組織がつくられるのはこのためである。

多元系融液は、個々の固相成分に関してみれば溶液相からの成長として取扱うことができよう。なぜなら、個々の結晶成分に関しては、過飽和状態の到達が核形成の前提になるからである。フラックス法による結晶成長は、これに相当する。厳密さを期するためには、このような場合融液という言葉をつかうよりは、溶液という言葉をつかうべきであろう。

さて、上のような考え方にたって天然の鉱物の結晶成長を考えてみると、天然では純粋な意味の単成分系ないし 2 元系融液相からの成長は存在しないように考えられる。マグマを通常多相平衡融液、あるいは珪酸塩融液と呼んでいるが、これが純粋な意味の融液ではなく、珪酸塩を溶媒とした溶液と呼ぶ方が適当であることは、上述の考察から明らかであろう。

鉱脈中やペグマタイト中の鉱物の結晶が溶液相、あるいは稀に気相から成長したものであることには異論がなかろう。したがって、天然での結晶成長は、蒸気、熱水溶液、マグマからの成長のいずれの場合にも一次的な結晶成長では、層成長ないし渦巻成長によって成長がおこなわれると考えて大きな誤はないように思はれる。その確証は、蒸気や熱水溶液から成長した多種類の火山岩の晶洞鉱物、ペグマタイト鉱物、鉱脈鉱物などの結晶の表面構造の

研究によってあげられている。マグマから晶出した造岩鉱物で、表面構造の研究が詳しくおこなわれているのはダイヤモンド (S. Tolansky 1955) だけであるがそれには層成長の証拠が明らかに残されている。

ダイヤモンド以外に表面構造の詳しい研究がおこなわれた造岩鉱物はないが、種々の造岩鉱物に普遍的にみられる多角形の累帯構造は、層成長の間接的な証拠である。さらに、Bowen のいわゆる反応系列の考は、溶液相からの成長を前提としなければ成立しない考え方である。

3. 表面構造の比較

2での考察を検討する意味で、

(a) 渦巻成長—層成長—骸晶形成—樹枝状結晶の形成と過飽和度との関係を示す事例

(b) 同一種鉱物の異った相から成長した結晶の表面構造の比較による成長機構の相違点の検討、

の2点について、筆者の研究室でえられた結果を以下にのべることにする。

(a) の好適な事例として市販の研磨材用の SiC の結晶があげられる。この種の SiC の結晶は普通、大きく発達した骸晶状 (蜂の巣状、第3図) の (0001) 面と小さい (000 $\bar{1}$) 面よりなる板状の結晶で、かつ容器壁についた根本の部分と棒状の集合体でつながっている。骸晶状の (0001) 面は結晶の稜に近い部分と蜂の巣の各胞の壁の部分には平坦な面が発達している。平坦な面上には、単分子層の厚さの成長層から、数百 Å に達する厚い成長層の発達が、位相差顕微鏡下で観察できる (第4図)。また、円形や多角形で等しい間隔をもち、独立したラセン転位から出発している典型的な渦巻成長層や、ラセン

第3図 SiC $\times 7$

第4図 SiC, 位相差顕微鏡写真 $\times 80$

転位群から出発した複合渦巻成長層が普遍的に観察される。厚い成長層のほとんどは、これらの渦巻成長層の bunch (Frank, 1958) によってできた成長層である。

SiC の結晶がこのような形態的特徴を示すのは、次のような成長過程によって結晶がつくられたからであると考えられる。すなわち、成長はまず炉壁部からの棒状部分の形成によってはじめられる。これは樹枝状成長の段階に相当する。ついで、個々の棒状結晶の先端部に (0001) 面が出現すると、棒状結晶ののびはほとんど停止して、その部分での成長は主として (0001) 上の成長層のひろがりによっておこなわれるようになる。このとき、(0001) 面の出現は、まず棒状結晶の稜や隅の部分においておこなわれ、個々の棒の先端にできた (0001) 面の合一によって逐次平坦な (0001) 面が形成されてゆく。(0001) 面が完成される前の段階で成長が停止すると、蜂の巣状の結晶面ができる (骸晶の形成)。また、小さい (0001) 面の合一にあたって、ラセン転位が導入され、それを出発点とした渦巻成長がおこなわれる。そのため、種々の大きさの Burgers ベクトルをもったラセン転位から出発した、階段の高さの異った渦巻成長層が 1 結晶面上に共存するのであり、また、異ったポリタイプの共存や、巨大な C₂ をもったポリタイプの形成がおこなわれるのである (Sunagawa, 1963)。この段階での (0001) 面の形成が、理論通りの渦巻成長機構によっておこなわれていることは、数多くの表面構造の研究が示すとうりである。

(b) の実例として次の結晶の表面構造についての観察結果をまとめてみよう。これらはいずれも、異なった相から、ないし異った方法で成長した同一種結晶について表面構造の比較がおこなわれている例である。

キンウンモ (気相, 融液相)

コランダム (気相, 溶液相, フラックス法)

エメラルド (熱水溶液法, フラックス法)

セキテツ鉱 (気相, フラックス法)

(1) キンウンモ

気相成長した結晶は山口県六連島の玄武岩質溶岩の晶洞中に産する結晶と、フツ素キンウンモ劈開片を重ねあわせて白金箔で包み、下部を溶融することによって低温部の劈開面上に気相成長をおこさせた試料とである。前者は筆者によってすでに報告されており (Sunagawa 1964b)、後者の詳細は筆者ら

(a)

(b)

(c)

(d)

- 第 5 図 (a) 気相, 六連島産キンウンモ (001) $\times 330$
 (b) 溶液相, 緑柱石 (0001) $\times 80$
 (c) フラックス法, コランダム (0001) $\times 80$
 (d) 融液相, フッ素キンウンモ (001) $\times 330$

によって近く別に報告する予定である。

これらの気相成長した結晶面上には六連島産の結晶に典型的な例がみられるように (第 5 図 a), 6 角形の一辺を切った五角形を基本とする典型的な渦巻成長層が普遍的にみいだされる。渦巻成長層の形態は, 近接するラセン転位の数や, ポリタイプの相違による積層方法の相違によって種々に修正され, あやおり模様などの発達するものもあるが, 共通して認められることは, これらの結晶上の渦巻が典型的な形態をとり, かつ成長層の厚さが単分子層の厚さに相当するものが中心になっているということである。

融液相から成長したキンウンモの試料は, 信州大学工学部大門研究室で合成したもので, 羽子板状の白金ルツボをつかい, 種子結晶を用いて育成した結晶である。この種の結晶の *as grown* の表面には, 気相成長の結晶に普遍的にみいだせるような渦巻成長層は注意深い観察によってもまったく発見す

ることとはできない。かわりに、 60° , 120° , 180° などの方位をもって散在する 5 角形の成長島の存在でもって特徴づけられている (第 5 図 d)。この種の成長島は、2 次元核形成か、あるいは既成の微結晶の *epitaxial settlement* によるものと考えられる。

(2) コランダム

気相成長した結晶はベルヌイがベルヌイ法を発明する以前に合成に成功したピンク色の径数 mm の微細な薄板状結晶で、パリの Ecole de Mine 所属博物館より借用したものである。この結晶の (0001) 面は極めて平坦で、位相差顕微鏡を用いても識別が困難なほどの薄い成長層が発達している。その中心部には、円状の単分子層の渦巻成長層が存在し、渦巻成長機構によって成長がおこなわれたことを示している。

溶液相成長の試料は、種子結晶をもちいて熱水合成した結晶で、(0001) ($10\bar{1}1$) ($10\bar{1}0$) ($11\bar{2}1$) などよりなる短い樽状の結晶である。これらの面のうち (0001) の表面構造は、気相成長した結晶の (0001) と著しく異り、肉眼でもみとめられるような厚い成長層が発達し、かつ微小な角度で互に傾いている分域で構成されている。また、気相成長にみられたような典型的な渦巻成長層はみいだせず、渦巻の形態をとるものはいずれもラセン転位群から出発した複合渦巻である。(0001) 以外の面は、条線で構成されているか、人工水晶の ($10\bar{1}1$), ($10\bar{1}0$) などの面にみられるような成長丘が発達している。

フラックス法で育成した試料は、フランスの C. N. R. S. の A. M. Anthony 夫人、東北大学の長谷川修三氏、イギリスの Mullard Res. Lab. で合成した結晶で、いずれも径 1 cm に達する薄板状の結晶である。これらの結晶の (0001) 面にも、気相成長した結晶にみられるような典型的な渦巻成長層はほとんどみいだすことはできず、かわりに主として 3 角形、稀に 6 角形のピラミッド状成長丘が発達している (第 5 図 c)。これらの成長丘は間隔の密な渦巻成長丘であることが、高倍率下の位相差顕微鏡による観察で確かめられている (Sunagawa 1967)。

(3) エメラルド

フラックス法で合成した結晶の試料は Chatham の結晶、Perkin-Elmer 社合成の結晶である。熱水合成法は最近 Linde 社で合成に成功した種子結晶上に育成させた結晶、および South Carolina, U. S. A. のペグマタイト中

に産した結晶である。

天然エメラルドと Chatham がフラックス法によって合成したエメラルドの表面構造の相違はすでに報告してある (Sunagawa 1964a)。その報告から両者の主な相違点を抜きだすと次のごとくである。なお Perkin-Elmer 社や Linde 社などで合成しているエメラルドの表面構造は、フラックス法による結晶ではすべて Chatham の結晶と本質的には同種の表面構造を示している。

(a) 渦巻成長層の個々の階段間の間隔は、天然結晶では巾広いが、フラックス合成の結晶では極めて密である。

(b) フラックス合成の結晶表面はかなりのねじれや彎曲がみられる。

(c) フラックス合成の結晶には広い面積をカバーする主成長中心の存在とともに、無数の微小な渦巻成長丘が発達するが、天然結晶には後者はみられない。

(d) (0001) 上の渦巻は天然結晶では 6 角形、フラックス結晶では円形であり、(10 $\bar{1}$ 0) 上の渦巻は前者では側軸方向に長軸をもった菱形、後者では主軸方向にのびた矩形である。

Linde 社で最近合成に成功した熱水合成エメラルドは、天然結晶とフラックス結晶との中間的特性を示している。詳細は別報する予定であるが、特徴のみを抜き書きすると次のごとくである。

(a) (0001), (10 $\bar{1}$ 0) 面ともに渦巻成長丘が発達するが、成長層間隔はフラックス結晶と同様極めて密である。

(b) フラックス結晶と同様、無数の微小な渦巻成長丘の発達がみられる。

(c) (0001) 面上の渦巻は 6 角形で天然結晶のそれと一致するが、(10 $\bar{1}$ 0) 面上の渦巻はフラックス結晶と同じ形の矩形で、天然結晶とは異なっている。

(d) (10 $\bar{1}$ 1), (hkil) などの面上には熱水合成した人工水晶の結晶面上の成長丘と酷似した円錐状の成長丘が発達している。

天然結晶、熱水合成結晶、フラックス合成結晶の間の上述のような相違は、主として過飽和度の相違に由来するものと考えられる。

(4) セキテツ鉱

溶岩の晶洞や、火口周辺の噴気口中に晶出しているセキテツ鉱の薄板状の結晶は気相からの成長と考えて間違いない。これらのセキテツ鉱の結晶面の

表面構造については、筆者による詳しい観察結果がある (Sunagawa 1960a, b, 1961, 1962a, b)。独立したラセン 転位から出発した 典型的な渦巻や、ラセン転位群を起源とする複合渦巻が普遍的に観察されている。

フラックス法によって合成したセキテツ鉱の結晶は Bell Telephone Lab. の J. P. Remeika より入手したものである。この結晶の表面構造の観察結果は、磁性や不純物吸着の問題と関連して筆者によって部分的に報告されている (Sunagawa 1965, Sunagawa and Flanders 1965)。これらの結晶にも渦巻成長丘の発達、微結晶の epitaxial settlement によってつくられた表面構造とともにみとめられるが、渦巻成長層の間隔は天然結晶の場合にくらべてはるかに密である。また、フラックス法によるエメラルドやコランダムなどに共通してみとめられる微小な渦巻成長丘が無数に発達しているのが特徴である。

渦巻成長を基準とした上で、上述の 4 例に共通してみとめられることがらをまとめると、次の諸点があげられる。

(a) 気相、溶液相からの成長、あるいは熱水溶液法やフラックス法で合成した結晶には渦巻成長丘がみとめられるが、融液相から成長した結晶にはその発達がみられず、2 次元核形成ないしは微結晶の epitaxial settlement によると考えられる成長島が観察される。

(b) 主として過飽和度に比例して変化する渦巻成長層の間隔を同一種結晶について比較すると、大まかにみて、気相成長—溶液相成長ないし熱水溶液法による結晶—フラックス法の順で狭く（したがって高い過飽和度）なる傾向がみとめられる。

(c) 気相から成長した結晶には、例外なしに独立したラセン 転位から出発して広い成長層間隔をもつ典型的な渦巻成長層が観察される。

(d) 溶液相から成長した結晶では、典型的な渦巻よりも複合渦巻を示す場合の方が多い。また、渦巻模様がみいだされず、成長層のみの発達がみとめられる結晶もある。同一種結晶でも天然と人工では、天然の方が渦巻成長層の間隔はるかに広く、低い過飽和度下の成長、したがって長い成長時間を示している。

(e) 無機塩類を溶媒としたフラックス法合成は、一見融液相からの成長のように誤解をまねきがちであるが、この場合も渦巻成長機構によって結晶成長がおこなわれていることが確認された (Sunagawa 1967)。

上述のような相違点について、より広い観察結果を背景として次章で考察してみよう。

4. 考 察

Frank が渦巻成長理論を提出したとき、最初に考察の対称にしたのは、低過飽和度下の気相からの成長に対してである。気相からの成長が渦巻成長機構によることは数多くの観察結果から疑問の余地なく立証されている。渦巻模様の報告されている気相成長の結晶は上述の例のほかに、リンケイ石、クロウンモ、ザクロ石、ZnS, CdS, S, Cd, Mg, Zn, Ag その他多種類の結晶があげられる。これらの結晶上には、ほとんど例外なしに典型的な渦巻が観察される。

Frank 理論はついで溶液相からの成長にまで拡張適用されるようになった。これはもっぱら観察結果にたつてのことで、渦巻模様が観察されている結晶には、たとえば次のような種類がある。

ザロール、アルコール、パラフィン、ステアリン酸、パルミチン酸、
n—nonatriacontane, n—propyl, n—penactontanoate, n—hectane,

水晶、緑柱石、燐灰石、螢石、閃亜鉛鉱、黄鉄鉱、磁硫鉄鉱など。

このような多数例をみると、溶液相からの成長は気相の場合と同様すべて Frank 理論で律せられるように誤解されがちである。しかし、水晶、黄鉄鉱、閃亜鉛鉱などで詳しい表面構造の研究をおこなっても渦巻が観察できない例も多い (Endo and Sunagawa 1966)。したがって、溶液相からの成長を Frank 理論だけで割り切ってしまうのにはなお疑問が残る。溶液相からの結晶成長については A. A. Chernov などによる理論的な検討がある。渦巻のみられない結晶でも、成長が層成長によっておこなわれた明白な証拠は例外なしにみいだすことができる。

フラックス法で合成した結晶上に普遍的になんらかの形の渦巻成長層が観察されることは、最近 Sunagawa (1967) によって報告されている。既述の結晶のほかに、YIG, YAG, マグネットブランバイト、スピネル、ZnO, ZrO などの結晶に渦巻模様がみだされている。したがって、この方法における結晶成長は、少なくともその最終段階では渦巻成長がおこなわれたものと結論することができよう。

フラックス法による合成は、無機塩や酸化物を溶媒として使い、この中に

結晶成分を溶融し、除冷法や蒸発法によって結晶を析出させるという点で、マグマからの結晶成長に酷似している。ただマグマでの溶媒に相当する珪酸塩は、フラックス法でつかわれる無機塩や酸化物とくらべて、格段に遅い結晶成長促進剤むしろ抑制剤である点が異っている。したがって、フラックス法でえられた結晶についての観察結果は、マグマからの結晶成長を考えるにあたっての間接的な証拠として利用することができよう。マグマからの結晶成長はフラックス法の場合よりもゆっくりした成長速度のはずである。

マグマから直接成長した結晶の表面構造についての研究は、ダイヤモンド以外ほとんどおこなわれておらず、また、造岩鉱物で表面構造の詳細な研究に耐える新鮮な *as grown* の結晶面をもった単結晶試料をうることは極めて困難であるから、フラックス法で合成した結晶についての研究は特に重要な意味をもっている。既述のように、フラックス法による結晶がみな渦巻模様を示している事実から、マグマからの結晶成長も渦巻成長ないし層成長によっておこなわれるであろうと推測することができる。

謝 辞

表面観察用の試料を提供して頂いた多数の方々に深く感謝する。

参 考 文 献

結晶成長一般

Faraday Society, Discussion No. 5 (1949)

Doremus et al: Growth and Perfection of Crystals, J. Wiley, New York (1958)

A. R. Verma: Crystal Growth and Dislocations, Butterworths Sci. Pub., London (1953)

融液からの結晶成長

B. Chalmers: Principles of Solidification, J. Wiley, New York (1964)

日本物理学会編: 単結晶育成法, 朝倉書店 (1966)

表面構造と結晶成長

砂川一郎 (1965) 自然 6, 7, 8 月号

" (1966) 窯業協会誌 74, 135-143

" (1966) 物理学会誌 20, 409-420

引用文献

- W. F. Berg (1938). Proc. Roy. Soc., London **A164**, 79-95
 M. J. Buerger (1932). Amer. Miner. **17**, 177-191
 W. K. Burton, N. Cabrera & F. C. Frank (1951). Phil. Trans. Roy. Soc., London, Ser. **A243**, 299-358
 A. A. Chernov (1965). Adsorption et croissance cristalline, Coll. Intern., C. N. R. S., 265-281
 Y. Endo & I. Sunagawa (1966). 5th General Meeting of IMA, Crystal Growth Symposium.
 F. C. Frank (1949). Disc. Faraday Soc. No. 5, 48
 F. C. Frank (1958). Growth and Perfection of Crystals, 411-419
 K. A. Jackson (1958). Liquid Metals and Solidification, Amer. Soc. Metals, 174
 K. A. Jackson, D. R. Uhlmann & J. D. Hunt (1967). Journ. Crystal Growth, **1**, 1-36
 A. Papapetrou (1935). Z. Krist **A92**, 89-130
 I. Sunagawa (1960a). Ser. Geol. Portugal, Mem. 6
 " (1960b). Miner. Journ. **3**, 59-89
 " (1961). Amer. Miner. **46**, 1216-1226
 " (1962a). Amer. Miner. **47**, 1139-1155
 " (1962b). Amer. Miner. **47**, 1332-1344
 " (1963). Miner. Soc. America, Special Paper **1**, 258-266
 " (1964a). Amer. Miner. **49**, 785-792
 " (1964b). Amer. Miner. **49**, 1427-1434
 " (1965). Adsorption et croissance cristalline, Coll. Intern., C.N.R.S., 665-674
 I. Sunagawa (1967). Journ. Crystal Growth, **1**, 102-109
 I. Sunagawa & P. J. Flanders (1965). Phil. Mag. **11**, 747-761
 S. Tolansky (1955). Microstructures of Diamond Surfaces, N. A. G. Press., London.

〔質 疑〕

田窪：火成岩中の結晶が融液相からの成長ではない事を表面構造から強調されたが、実際に主要岩鉱物である石英，長石，雲母などに渦巻模様がみられるのか。ダイヤモンドだけでは実例が不足するように思う。

砂川：ペグマタイト中の水晶や雲母の結晶では，渦巻成長層や普通の成長層が観察されているが，岩石中の結晶は **as grown** のフレッシュな結晶面をもった試料を分離することが不可能に近いので，ダイヤモンド以外には研究

例がみられない。しかし、ダイヤモンドは、唯一の例でも十分代表例となりうるし、また造岩鉱物の結晶に普遍的にみられる累帯構造の存在や反応系列は、マグマからの結晶成長が純粋な意味での融液相からの成長ではなく、溶液相からの成長であることの明らかな証拠である。さらにフラックス法で合成した結晶の表面構造の研究結果は、この考の有力な間接的証拠といえよう。

小松：造岩鉱物の成長機構がフラックスよりの成長機構に近い例として、三波川結晶片岩中のジテツ鉱や和田峠のザクロ石の結晶面に成長層がみられるという事実がある。勿論、この例はマグマから直接固結した例ではないが……。