

氏名・(本籍)	つかもと かつ お 塚 本 勝 男
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 8 7 5 号
学位授与年月日	昭 和 63 年 1 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最終学歴	昭和50年 3 月 東北大学大学院理学研究科 (修士課程) 地学専攻修了
学位論文題目	IN SITU OBSERVATION METHODS DEVELOPED FOR THE VERIFICATION OF CRYSTAL GROWTH MECHANISMS (結晶の成長機構解明のためのその場観察法の開発)
論文審査委員	(主査) 教 授 砂 川 一 郎      教 授 青 木 謙 一 郎 教 授 大 沼 晃 助 教 授 大 本 洋

## 論 文 目 次

INTRODUCTION

CHAPTER I CHARACTERIZATION OF CRYSTAL SURFACES AND DEFECTS  
FOR THE VERIFICATION OF GROWTH AND DISSOLUTION MECH-  
ANISM

I-1 INTRODUCTION

I-2 VERIFICATION OF SPIRAL GROWTH MECHANISM BY SURFACE  
OBSERVATION

I-2.1 Growth spirals on NaCl and KCl crystals grown from solution phase

I-2.2 Surface microtopographic and X-ray topographic study of octahedral

crystals of natural diamond from Siberia

I -2.4 Summary

### I-3 OTHER GROWTH CENTRES

I -3.1 Microdefects in gel grown KDP

I -3.2 Role of microdefects in silicon dissolution process

I -3.3 On the origin of deep pit formation for gas phase HCl etched (111) silicon wafers

I -3.4 Conclusion

## CHAPTER II KINETICS OF CRYSTAL GROWTH

II-1 INTRODUCTION

II-2 APPLICATION OF SURFACE OBSERVATION METHOD FOR THE VERIFICATION OF CRYSTAL GROWTH MECHANISM

II-3 ON THE MOVEMENT OF MONO-MOLECULAR STEPS ON LPE GARNETS

II-4 GROWTH MECHANISM OF  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  CRYSTALS FROM AQUEOUS SOLUTION AS REVEALED BY GROWTH RATE MEASUREMENTS COUPLED WITH SURFACE OBSERVATIONS

II-5 TWO DIFFERENT ORIGINS OF INTERLACING PATTERNS

II-5.1 Interpretation of interlaced step patterns on the (110) faces of garnet

II-5.2 Interpretation of double spirals on silicon carbide

II-6 CONCLUSIONS FROM SURFACE OBSERVATIONS

## CHAPTER III IN SITU OBSERVATIONS OF CRYSTAL GROWTH PROCESSES

III-1 INTRODUCTION

III-2 SOME PARAMETERS OF CRYSTAL GROWTH PROCESS FROM SOLUTION

III-3 DEVELOPMENT OF HIGH RESOLUTION IN SITU SURFACE OBSERVATION METHOD AT A MOLECULAR LEVEL

III-3.1 In situ observation of mono-molecular growth steps on crystals growing in aqueous solution. I

III-3.2 In situ observation of mono-molecular growth steps on crystals growing in aqueous solution. II. specially designed objective lens and Nomarski prism for in situ observation by reflected light

III-3.3 In situ observation of crystals growing in high temperature melts or solutions

III-3.4 In situ direct observation of crystal surface and its surroundings

III-4	CONCLUSIONS FROM IN SITU OBSERVATIONS
CHAPTER IV	CRYSTAL GROWTH SCIENCE IN MICROGRAVITY
IV-1	INTRODUCTION
IV-2	KIRARA PROJECT
IV-3	IN SITU OBSERVATION OF MONO-MOLECULAR GROWTH STEPS ON AQUEOUS SOLUTION GROWN CRYSTALS AND THE TRANSPORT OF MOLECULES TO THE CRYSTALS
IV-4	APPLICATION OF HOFFMAN MODULATION CONTRAST MICROS- COPY COUPLED WITH THREE-WAVELENGTH TWO-BEAM INTERFER- OMETRY TO THE IN SITU DIRECT OBSERVATION OF THE GROWTH PROCESS OF A CRYSTAL IN MICROGRAVITY
CHAPTER V	FUTURE PROSPECT
CHAPTER VI	CONCLUSIONS

# 論文内容要旨

結晶の成長は環境相中にある成長単元が、結晶表面に運ばれ、そこで結晶に組み込まれることで進行する。したがって、結晶表面の研究と成長単元の運ばれ方の研究がぜひ必要である。

結晶成長メカニズムの研究は、溶液の過飽和度と成長速度の関係を解析する方法で行われることも多い。しかし、この間接的な方法では成長速度の変化が成長単元の運ばれ方に起因するのか、結晶表面の構造に起因するのかが分からない。そこで、結晶表面の分子オーダーでの正確な研究の必要性が生じてくる。結晶表面の状態変化は分子レベルの高低差の変化であるから、表面の研究には特別な光学的方法が必要であった。特に水溶液から成長する結晶では、潮解性があったり、結晶を取り出したあとの表面状態維持のため、一部の例外的な結晶を除いては成長パターンの観察は皆無であった。

第I章では、水溶性結晶の代表例である NaCl や KCl の表面観測の結果を述べている。成長直後に結晶表面を表面処理したあとで、銀蒸着を施すことで成長時の表面パターンを保存し、光学位相差顕微鏡と微分干渉顕微鏡で観察した結果、はじめて螺旋成長丘が観察され、水溶性結晶でも螺旋成長メカニズムが普遍的であることが示された。一方、この章の中では、天然ダイヤモンドの結晶についての観察結果も述べられている。シベリヤ産ダイヤモンド結晶について、ラング法で観察される螺旋転位と (111) 面上で観察される成長丘の1対1の対比を行うことによって、天然ダイヤモンド結晶の成長が螺旋成長メカニズムによることを示した。同様、LPE 成長したガーネット結晶についても成長ステップの観察と解析が行なわれた。

結晶の内部にはX線 — ラング法等では識別できない、微小欠陥が必ず存在する。これらも結晶の成長や溶解に大きな役割を果たすことが、表面観察と化学的エッチング、高温での気相エッチングを組み合わせることでKDP と Si 単結晶を用いて調べられた。

微小欠陥の役割も解析した。Si 単結晶の転位芯の溶解時の安定性を hollow core モデルを利用して解析し、溶解時の表面エネルギーが  $0.28\text{J/m}^2$  に近いことが示された。これは  $1200^\circ\text{C}$  の高温でも、結晶表面は Cl,  $\text{H}_2$ ,  $\text{SiCl}_2$  の吸着が行われていることを示している。

第II章は、ガーネット、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , SiC を用いて、成長カイネティクスを単分子の成長層の動きから解析した結果を述べた章である。ガーネット(100)面は、 $9\text{Å}$ の高さをもつ成長層が積み重なることで成長する。この分子ステップのパターンからステップの挙動を解析し、結晶表面上での分子ステップ周辺の拡散場の相互作用を調べた。これにより、結晶成長メカニズムで重要なパラメーターである、吸着された成長単元の表面拡散距離が決り、 $850\text{Å}$ 程度であることが分った。この値は、理論的な見積りと100倍近くの隔りがあり、結晶界面とその近傍の研究が、さらに必要なことが示された。

同様な方法で、気相成長の SiC 結晶が調べられた。BCF モデルで螺旋成長する代表例と思われた結晶にもかかわらず、ステップの動きから解析すると、BCF 表面拡散モデルからだけでは説明できず、成長単元の環境相からの拡散による運ばれ方、あるいは、潜熱の逃げ方が成長速

度を決めていると結論される。

これらの研究で分かることは結晶の成長を定量的に調べようとする、単純な理論モデルからだけでは理解できないことが多いということである。したがって、現実の成長時に起こっている現象、特に、結晶と環境との境界の正確な研究がぜひ必要になってくる。この目的のために、分子オーダーでの結晶成長その場観察を始めた。

従来の研究方法では、結晶は既に成長してしまっているから“検体解剖”的な研究が主である。これに対してその場観察法は成長している間に表面のステップパターンと環境相中でのものの動きを高解像度で行おうという方法である。第III章はその場観察法の記述と、それによって得られた結果をまとめた章である。この方法により水溶液系では、14 Åのステップの動きまで観察できる。一方、1500°C以上の高温でも同様なその場観察が可能となり、また、環境相中でのものの動きが可視化された。これらの方法により古くから問題であった成長速度の異常な変化が理解できるようになった。同種のその場観察は1940年代から初歩的に行われているが、解像度が悪かったり、成長条件が制御されていなかったり、特定の現象のデモンストレーションとして使用されるにすぎなかったが、本研究の結果、その場観察法は結晶成長における最も重要かつ直接的な研究方法にまで格上げされた。

この方法の新たな適用分野として、宇宙での結晶成長の問題を第IV章で議論した。マイクログラビティーの静かな環境を利用すると、溶液の対流や流れが抑制されるため、成長の理論モデルとの対比がやさしくなるだけでなく、準安定な現象の研究や、拡散だけによる物質の動きの研究にも適用できる。そこでスペースシャトルを利用した結晶成長実験が計画された。この目的には、打ち上げ時の苛酷な環境に耐え、かつ完全自動で動作する実験装置の開発が必要であった。すでに試作機は完成しており、1988年の実験を待つ段階になっている。この実験は単に宇宙実験だけにメリットがあるだけでなく装置の開発を通して、種々の発明が行なわれるという利点もある。その結果より、その場観察に適した自動高解像度顕微鏡、あるいは、高圧に耐える結晶成長セルなどの開発が可能となった。従来不可能視されていた熱水溶液中での結晶成長その場観察も可能になるであろう。これらの総合的な研究開発により、自然環境での結晶成長、あるいは工業的に利用される結晶の実験室でのその場観察によるシミュレーションが、大部分可能となったわけである。

この方針にそったその場観察法による結晶成長や、それに関連した現象の研究が、現在世界中で急速に行われ始めている。この事実は、その場観察法自身が結晶成長学の分野での強力な方法論になったことを示している。

## 論文審査の結果の要旨

結晶成長機構の実験的研究で従来主としてとられてきた手法は、すでにできあがった結晶の表面マイクロトポグラフや結晶内部の完全性、均質性などをキャラクタリゼーションし、その上になつて解析するか、成長速度対駆動力関係を精密に測定し、その結果を理論と対応させる、のいずれかの手法であった。ともに、間接的な研究方法である。もし、十分な条件制御の下に、高い視度で成長過程を直接観察・記録するその場観察法が開発されれば、これは結晶成長機構を解明する上で最も直接的な手段となり、その研究にブレークスルーを与えるであろう。

その場観察法は従来なかったわけではない。しかし、条件制御、視度向上といった点で、従来の手法は、いちじるしく不十分で、主としてデモンストレーション用にしか使われていなかった。塚本があげた主要な貢献は、理論との対応に耐えるだけ十分高い条件制御が可能で、かつ分子オーダーの厚さの成長層まで観察ができるような視度を高めた結晶成長のその場観察法を開発し、結晶成長機構研究に対して一つのブレークスルーを与えた点にある。

提出された論文は、その場観察法に関する記述のほかにも、そこに至る過程でえられた成果がふくまれている。論文は序論のほか4章よりなり、序論では結晶成長機構を解明するために焦点をあてるべき項目として(1)環境相から結晶表面へのものや熱の運ばれ方、(2)固液界面でのカイネティックスの2点が指摘されている。この上になつて、第1章では結晶面の表面マイクロトポグラフからえられた情報をまとめている。すなわち、水溶液や珪酸塩溶液から成長したイオン結晶やダイヤモンド、LPE成長したガーネット、KDPやSi単結晶の表面マイクロトポグラフ、エッチング、X線トポグラフによる観察結果がまとめられ、微小欠陥と成長機構との関係が論じられている。

第2章は、表面マイクロトポグラフのさらに詳しい観察結果をまとめた章で、ガーネット、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、SiC結晶上にみられる渦巻成長層のステップパターンの解析から、吸着分子の表面拡散距離が $850 \text{ \AA}$  (ガーネット)と理論の見積りよりもずっと大きいこと、BCF表面拡散モデルだけではステップパターンが正しく解析されないこと、など理論と実験の間にまだ違いが多いことを示した。これらの結果になつて、その場観察法の開発が行なわれ、3章はそれをまとめた章である。

塚本はまず水溶液系での結晶成長のその場観察法を開発し、結晶面上での厚さ $14 \text{ \AA}$ の成長層の動きまでその場観察を可能にした。さらに、条件の中を広め、 $1500^\circ\text{C}$ の高温でも同様なその場観察を可能とする端緒を開き、さらに常温水溶液系では、環境相中の拡散、対流、拡散境界層の視覚化を可能とする道をひらいた。これらのその場観察法は、結晶成長機構研究にとって、ブレークスルーを与えるものであった。

塚本はその場観察手法をさらに発展させて、マイクログラビティー下での結晶成長過程のその場観察装置を開発し、スペースシャトルを利用した結晶成長実験を計画した。この装置を開発するにあたって、種々のイノベーションが行なわれ、その結果は、将来の地上での実験にとつ

でも重要なインパクトを与えるであろう。第4章はこれらマイクログラビティー下での結晶成長のその場観察装置の開発を述べた章である。

以上、塚本のあげた成果は、結晶成長機構研究にとって、新しいブレイクスルーを与えたものと高く評価され、今後その研究手法は広く世界で使われるものと期待される。

以上の結果は、塚本が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。

よって、塚本勝男提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。