

氏名・(本籍)	お ぬま かず お 小 沼 一 雄
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 1 1 2 8 号
学位授与年月日	平成元年3月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 地学専攻
学位論文題目	A Combined Investigations of Interface Kinetics and Environmental Phase in Aqueous Solution Growth. (環境相と結晶表面の同時観察による水溶液からの結晶成 長機構)
論文審査委員	(主査) 教 授 青 木 謙一郎 教 授 大 沼 晃 助 教 授 大 本 洋 助 教 授 秋 月 瑞 彦

論 文 目 次

Abstract

CHAPTER I . Role of buoyancy driven convection in aqueous solution growth ; A case study of Ba(NO₃)₂ crystal

1. Introduction
2. Experimental
3. Result
 - 3-1. Buoyancy driven convection versus bulk supersaturations.
 - 3-2. Effect of buoyancy driven convections upon the growth kinetics.
 - 3-3. Thickness of a diffusion boundary layer.

3-4. Relation between the growth rates and the gradient in the diffusion boundary layer.

4. Summary and discussions

5. Conclusion

CHAPTER II. Convection induced surface morphologies of $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ and CdI_2 crystals.

1. Introduction

2. Experimental

3. Result

4. Summary and discussions

5. Conclusion

CHAPTER III. Growth and dissolution of K-Alum crystals.

1. Introduction

1-1. Historical reviews.

1-2. Problems involved in the previous works.

1-3. Possible method to measure the surface supersaturation ; a review.

2. Experimental

2-1. Seed crystal and solution.

2-2. Growth cell.

2-3. Control system.

2-4. Optical system.

3. Results

A. Growth

3-1. Refractive index of K-Alum solutions.

3-2. Two dimensional distributions of surface supersaturations.

3-3. Activity of growth hillock.

3-4. Surface supersaturation versus bulk supersaturation.

3-5. Growth rate, slope of hillock, and step velocity.

B. Dissolution

3-6. Surface undersaturation versus bulk undersaturation.

3-7. Measurements of slope of etch pit and dissolution rates.

3-8. Dissolution rate, slope of etch pit and step velocity.

4. Discussion

5. Conclusion

Acknowledgment Appendix References

論文内容要旨

結晶成長は成長単位である溶質の界面への拡散（物質輸送）、界面での取込み（表面カイネティックス）及び、結晶化に伴う潜熱の排除の三つの素過程からなる。成長機構を理解するためには、これら個々の素過程の果す役割を詳しく調べるだけでなく、多角的な面から総合的な判断をする必要がある。本研究は、この主旨に沿って、水溶液からの結晶成長機構の解明を目的とし、行なわれたものである。論文は三つの Chapter からなり、以下にそれぞれの内容について記す。

Chapter I はシュリーレン法及び、マッハツェンダー干渉法により、浮力による対流を視覚化し、それが成長カイネティックスに対し、どのような影響を及ぼすかを、ケーススタディとして硝酸バリウム結晶を用いて調べたものである。水溶液中では溶質は水和しており、結晶化に際し、水分子は界面で解き放たれる。このため界面付近の溶液は相対的に濃度が低下しており、地上の様な重力の存在下では、浮力により対流が生ずる。この対流（以下密度対流と呼ぶ）が発生すると、界面への溶質の輸送が促進されるため、成長速度等に多大な影響を及ぼすことが予想される。しかし従来この種の研究では、流体力学的な面に興味がおかれ、結晶成長のカイネティックスに対する影響を詳しく調べた例はない。

まず結晶の大きさを2~4 mm に固定し、強制的な流れのない、静止溶液中で成長させた時、密度対流の様相はバルク溶液の過飽和度、 σ_0 に応じて三領域に大別される。 σ_0 が0.5%以下の時には密度対流は発生せず、結晶周辺には安定な拡散場が形成される (Region I)。 σ_0 が0.5~3%では密度対流が生ずるが、その動きは不安定である。約2%までの σ_0 では対流は沿面的な動きをし、2~3%では間欠的に立上ろうとする (Region II)。 σ_0 が3%以上では密度対流は安定し、面から垂直に立上がる plume を形成する (Region III)。比較的低過飽和度では plume の数は一本であるが、 σ_0 が約10%以上では複数の plume が発生するようになる。この様に、対流の様相の変化を明確に分類した上で、特に Region II と III において、結晶の成長速度がどのような影響を受けるのかを調べた。

(111)面の成長速度の時間変化を追跡してみると、対流が不安定である Region II では成長速度の変動が非常に大きい。 σ_0 が一定であるにもかかわらず、平均値からのずれは、最大約44%にも達する。これに対して、安定対流の Region III では、偏差は僅かに15%以下であるにすぎない。この結果は、密度対流の安定性が成長速度に対し、極めて強い影響を持つことを示唆している。

次に (111) 面 (top 面) と ($\bar{1}11$) 面 (side 面) の成長速度を Region II 及び III において比較した。これら二つの面は、結晶学的には同種の面であるにもかかわらず、その成長速度は等しくない。 σ_0 が2%以下では top 面の成長速度が side 面の成長速度よりも速く、その比率は約1.5である。しかし σ_0 が2%以上では、両者の関係は逆転し、side 面の成長速度の方が勝るようになり、 σ_0 が10%程度では比率は0.5近くまで落ち込む。この変化は、両面における密度対流の様相を考慮することにより、説明される。すなわち、 σ_0 が2%以下では先に述べたように、top の

(111) 面での対流の動きは沿面的である。この時、side の $(\bar{1}11)$ 面での対流は面に沿って上昇することができず、面に垂直方向に動く。従って、(111) 面では $(\bar{1}11)$ 面に比べて拡散境界層の厚みが薄くなり、境界層内での濃度勾配が急になる。面成長速度は、その面に垂直方向の濃度勾配に比例するという実験事実から、結果として σ_0 2% 以下では(111)面の成長速度が $(\bar{1}11)$ 面の成長速度よりも速くなる。一方、高過飽和度下では、密度対流は(111)面から垂直に立上がる plume を形成する。この時 $(\bar{1}11)$ 面での対流は面に沿って上昇し、(111)面での対流と結びつき、ひとつの plume を形成する。すなわち、拡散境界層の厚みは $(\bar{1}11)$ 面でより薄く、濃度勾配はより急になり、低過飽和度の場合と状況が完全に逆転する。このため $(\bar{1}11)$ 面の成長速度は(111)面の成長速度よりも勝ることになる。

Chapter II は、密度対流の存在下での結晶表面のモルフォロジーについての観察をまとめたものである。結晶は硝酸バリウム及び、ヨウ化カドミウムを用いている。この研究は特に、結晶の完全性と深く関連している。

硝酸バリウム結晶の場合、密度対流の根本に相当する表面には、歯状のマクロステップが発生する。このモルフォロジーは Van Enckevort (1982) により、KDP 結晶について確認されたものと極めて類似している。彼等の研究では、結晶は強制的な流れを与えた条件下で成長させているが、密度対流の存在によっても、同様の効果が生ずることが示された。重要な点は、結晶の成長に伴い、マクロステップのフロント部分にインクルージョンが取込まれることである。これらのインクルージョンは新たな欠陥の発生を導き、結晶の完全性を低下させる。過飽和度の上昇に伴い、このモルフォロジーは強調され、高過飽和度下では、対流直下に不定形の深い凹みが形成される。これは一種の骸晶であるが、その形は Berg 効果から予想されるものとは一致しない。凹みは結晶の各頂点方向に突出し、辺方向には逆にへこんだ形を取る。表面上に形成されるこのモルフォロジーは、Chen (1979) により示された密度対流の三次元的形状を、二次元に投影したものに相当する。つまり、対流の存在しない純粋な拡散のみの成長では、結晶表面のモルフォロジーは Berg 効果により支配されるが、密度対流の存在下では、その形状に応じたモルフォロジーを取るようになる。この骸晶状モルフォロジーも、成長に伴い多量のインクルージョンを結晶中に取込む結果となり、やはり完全性の低下を招く。

一方、ヨウ化カドミウム結晶については、よりミクロなスパイラルステップのモルフォロジーについて調べられた。密度対流が安定している時、結晶表面に存在している規則正しいステップ間隔からなるスパイラルは、機械的なショックにより対流を不安定にすることで、容易にバンチングを起し、不規則なステップ間隔となる。この現象は、バルクの過飽和度が一定であっても、対流が不安定になることで結晶表面の過飽和度が大きく変化し、ステップの前進速度が変わることを意味している。更にステップのモルフォロジーは、密度対流自身の不安定性にも影響を受ける。スパイラルステップと対流の位置関係によりそのモルフォロジーは変化し、対流直下にある時は、スパイラルの形状はより多角形になる。これは対流直下では、周囲に比べ相対的に過飽和度が低下しているため起こるものである。特に高過飽和度下では、結晶表面上

での過飽和度分布が極端に強調され、硝酸バリウムの例にも見られるようなモルフォロジーを形成する原因となる。

Chapter IIIは本論文の主要部であり、Chapter I, IIの内容をふまえ、環境相と結晶表面の同時その場観察により、表面過飽和度、成長速度等の定量的なデータを得、成長機構の解明を行なうことを目的としている。モデル物質として、カリミョウバン結晶を用い、強制的に流れを与えた条件下で、その(111)面の成長及び溶解のカイネティックスについて研究した。

従来速度論を議論する際には、種々の仮定の下に駆動力としてバルク溶液の過飽和度が用いられるが、実際にはこれは誤りであり、理論と実験の対比を行なおうとするならば、結晶表面での値を用いなければならない。そこでまず、マッハツェンダー干渉計により、結晶表面の過飽和度を直接測定する。同時に小型マイケルソン干渉計により、結晶表面上の個々の成長丘(エッチピット)について、それぞれの成長(溶解)速度、成長丘(エッチピット)の傾き、ステップの前進速度等を短時間にかつ精密に測定する。この様な総合的かつミクロな立場での成長実験は、過去例がなく、今回の研究が最初である。以下に実際に得られた結果について述べる。

表面過飽和度 σ_s とバルクの過飽和度 σ_b との関係は、溶液の流速が 3 cm/sec. と小さい時には linear にはならない。 σ_b が大きくなる程両者の差は開き、実験範囲内では、 σ_s は最大約 20%、 σ_b より小さくなる。しかし、流速が 10 cm/sec. 以上では σ_s と σ_b の関係は linear である。10 cm/sec. の時には σ_s は σ_b より約 13%、40 cm/sec. 時には約 6.5% それぞれ低くなる。次に σ_b 一定の条件下で、 σ_s の二次元分布について調べた。流速が 3 cm/sec. の時には、 σ_s は流れに向う結晶端で高く、結晶表面中央部に向って緩やかに落込み、逆側の端で再び高くなる。この場合、表面上で σ_s が一定値を取る領域はごく限られたものとなり、 σ_s のプロファイルは対称形を示す。流速が 10 cm/sec. に達すると、プロファイルは非対称形となり、結晶端から約 2 mm 程度の位置まで σ_s は急激に落込み、それ以後は一定値を取る。更に 40 cm/sec. の流速下では、 σ_s は結晶端のごく近傍を除いて、表面全体にわたり一定値を示すようになる。この結果から、 σ_s の定義として結晶表面中央部付近の値を採用するようにした。

一般に成長面上には複数の成長丘が存在するが、優勢となり、面成長速度を支配する成長丘は、Burgers ベクトル $\langle 110 \rangle$ の転位に対応している。この様な成長丘について、成長速度等を測定した。流速 3 cm/sec. の時、成長速度を σ_b に対してプロットすると、放物線から直線に移行し、BCF 表面拡散モデル及び、Chernov のモデルのどちらでも良く fitting される。しかし σ_s と σ_b の関係が linear でないため、成長速度を σ_s に対してプロットするとグラフの形状が変わり、実験領域全般で放物線となる。流速が 10 cm/sec. 以上では、 σ_s と σ_b は linear な関係にあるため、成長速度のグラフの形は常に放物線を示す。いずれの場合にも、得られたデータには、理論値からの極端なずれは認められない。しかし成長丘の傾きの変化には明確な異常が見出される。本来 σ_s の増加に伴い、単調増加するはずの傾斜角は、 σ_s が約 1~1.5% でほとんど変化せず、グラフ上ではテラス型を示す。 σ_s が 1.5% を超えると傾斜角は急激に増加し、理論値へと漸

近してゆく。傾斜角に異常が現れる領域では、ステップの前進速度にもやはり異常が生ずる。理論的には単一の直線で表現されるべき前進速度は、 σ_s が1~1.5%で急激に増加し、原点を通る一本の直線から、別の傾きを持つ直線へと移行する。このような現象は、成長丘のモルフォロジー変化と深く関係している。すなわち高過飽和度で三角形であった成長丘は、過飽和度の減少に伴い、(100)セクターが発達した形から六角形へと移行し、成長丘の傾斜角及びステップの前進速度に異常が生ずる過飽和度領域では、成長丘のモルフォロジーは逆三角形となる。定量及び定性的データから、上記の現象は溶液中に存在する微量の不純物がステップに吸着し、特に(100)セクター方向に強く影響を及ぼしたと考えることにより矛盾なく説明される。一方溶解の場合、エッチピットの傾斜角は成長丘の場合と異なり、単純な直線で表現され、なんら異常は見い出されない。また、エッチピットのモルフォロジーも常に三回対称であり、成長時のような不純物効果は現れない。これは成長時と溶解時で、表面カイネティックスの抵抗の割合が異なることに起因する。例えば溶解の場合、表面不飽和度、 $-\sigma_s$ は溶液流速が10 cm/sec.の時、バルクの不飽和度、 $-\sigma_b$ から最大約40%落込む。同一流速下で、成長時には、 σ_s と σ_b の差は僅か13%である。つまり溶解の場合、成長に比べて拡散抵抗が大きく、その分表面カイネティックスの抵抗は小さくなっており、不純物効果が顕著に現れない原因となっている。不純物効果は、表面カイネティックス抵抗の大小に支配されていると言える。

論文審査の結果の要旨

本研究は、環境相と結晶表面の同時その場観察により、物質輸送及び表面 kinetics の両素過程の果す役割を調べ、水溶液からの結晶成長機構を解明することを目的としている。論文は三つの章からなっている。

第1章：Schlieren 法及び Mach-Zehnder 干渉法により、密度対流を視覚化し、その成長 kinetics に対する影響を硝酸バリウム結晶について調べたものである。対流の様相は系の過飽和度上昇に伴い、対流の存在しない領域、不安定対流領域、安定対流領域と変化する。不安定対流領域では、系の過飽和度が一定であっても、成長速度の変化は著しく、その偏差は最大約 44% に達する。また結晶学的に同種の面であっても、各面における対流の mode (動き) が異なることにより、面成長速度が異なることも示された。

第2章：密度対流の存在下での、硝酸バリウム、ヨウ化カドミウム結晶の表面 morphology についての観察結果である。対流直下の結晶表面は、周囲に比べて極端に濃度が低下している。このため例えば硝酸バリウム結晶では、対流の形状を反映した不定形の骸晶の発達、ヨウ化カドミウム結晶では、対流の位置変化に伴うスパイラルステップの morphology 変化などが確認された。

第3章：本論文の主要部である。モデル物質として、カリミョウバン結晶を用い、Mach-Zehnder 干渉計により、表面上の個々の成長丘について、成長速度、傾斜角、ステップの前進速度等を短時間で測定し、理論との対比を行なった。溶液流速が 3 cm/s. の時、表面過飽和度、 σ_s 、とバルク過飽和度、 σ_b 、の関係は線形にはならず、表面上で σ_s が一定値をとる領域はごく狭い。しかし、流速が 10 cm/s. 以上では、 σ_s と σ_b は線形関係となり、表面上で σ_s が一定となる領域は増大する。

σ_s で規格化した成長速度はいかなる流速下でも常に放物線形状を示し、理論値からの極端なずれは認められない。しかし、成長丘の傾きの変化には明確な異常が現れる。本来 σ_s の増加に伴い、単調増加するはずの傾斜角は、低過飽和度ではほとんど変化せず、グラフ上ではテラス型を示し、高過飽和度で理論値に漸近する。この異常は、成長丘の morphology 変化と関連している。つまり、高過飽和度で三角形であった成長丘は、過飽和度の減少に伴い六角形から逆三角形へと変化する。これらの現象は、溶液中に存在する微量の不純物のステップへの吸着により、矛盾なく説明される。一方、溶解の場合、etch pit の傾斜角及びその morphology にはなんら異常は見出されない。これは成長時と溶解時で σ_s と σ_b の差、すなわち表面 kinetics の抵抗の割合が異なることに起因する。溶解の場合、成長に比べて相対的に拡散抵抗が大きく、表面 kinetics の抵抗は小さい。これは不純物効果が、表面 kinetics 抵抗の大小に支配されていることを示している。

以上の研究結果は小沼一雄が自立して研究活動を行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。よって小沼一雄提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。