

シルビン結晶のオートエピタキシャル成長

青木, 義和
九州大学理学部

<https://doi.org/10.15017/4495629>

出版情報 : 九州大学理学部研究報告. 地質学. 15 (1), pp.51-58, 1987-03-15. 九州大学理学部
バージョン :
権利関係 :

シルビン結晶のオートエピタキシャル成長

青 木 義 和

Autoepitaxial growth of sylvite crystals

Yoshikazu AOKI

Abstract

Several autoepitaxies of tabular {001} sylvite crystals were observed in the crystallization from KCl aqueous solution containing 0.4g/1000gH₂O lead ions as an impurity. The mutual orientations of the individuals were measured and the corresponding two-dimensional coincidence lattices on the (001) plane were found. The nucleation condition for the autoepitaxies was briefly discussed on the basis of two-dimensional nucleation theory.

I. は し が き

天然に産する結晶は単結晶として産出する場合はむしろ稀で、同種、異種結晶を問わず2個以上の結晶が接合した結晶集合体として産する場合が多い。これら結晶集合体には構成結晶間に何らかの結晶学的方位関係が存在するものと、そうでないものがある。筆者は前者の例としてシルビン (KCl) の貫入双晶を取り上げ、その形成には特定の条件が必要であることを実験で立証した (青木, 1982; AOKI and NAKAMUTA, 1984)。その際、貫入双晶に伴って、シルビンのオートエピタキシャル成長が認められた。

オートエピタキシャル成長とは、ある結晶が他の同種結晶の表面に、ある定まった結晶学的方位関係をもって成長することをいい、ホモエピタキシャル成長ともいう。その方位関係は双晶や多型の場合が多く、Si, Ge, SiC, GaAs等の結晶にその好例がある。

今回、水溶液から成長させたシルビンの結晶集合体を構成する各個体間の結晶学的方位関係を検討した結果、その大部分がミスフィット0%のオートエピタキシーであることがわかった。その形成要因を、共通格子の理論 (KRONBERG and WILSON, 1949) および水溶液からの二次元核形成理論に基づく計算結果と合わせて報告する。

II. 実 験 方 法

試薬、実験装置および実験方法は既に報告した通

りである (AOKI and NAKAMUTA, 1984)。但し、0.4g/1000g H₂Oの Pb²⁺ を不純物として添加し、過飽和度を0.08~0.09に調整した水溶液を用いて、六面体結晶のみが成長するようにした。

生じた結晶集合体を構成する各個体間の角度測定は顕微鏡写真上で行なった。

III. 実 験 結 果

44°Cで飽和している水溶液を27°Cまで温度を下げると、まず六面体の微晶が、ある一定の誘導時間後に生じる。これらが十分に大きく成長した後に、四角薄板状微晶が多数析出してくる。

これらのなかにシルビンの結晶集合体が多数混在する。これらは Fig. 1 に示すように、ひとつの結晶面上に他の結晶が被覆成長した形態を呈する (以下、それぞれ基地結晶および被覆結晶と呼ぶ)。基地結晶、被覆結晶ともに四角形の薄板状結晶で、Fig. 1b₂ の場合を除き、それぞれの平滑な (001) 面で接合している。両結晶が重なっている部分の稜は不明瞭な場合がある。

基地結晶面上に接合している被覆結晶は1個体の場合がほとんどで、2個体以上は非常に稀である。

基地結晶と被覆結晶の形態的關係は次の3種に大別される。

(a) 大きい基地結晶上に小さい被覆結晶が接合したものの (Fig. 1a)。被覆結晶は基地結晶の (001) 面上中央部よりむしろ縁辺部に接合している場合が多い。両結晶の結晶学的方位関係は、双方の *a* 軸が一致してい

る場合と、ある角度を有する場合 (Fig. 1a) とがある。

(b) 基地結晶、被覆結晶ともにほぼ同じ大きさで、双方の (001) 面で接合しているが、形態的に後者が前者の中央部に位置していないもの。この場合、さらに両結晶の重なり方が明瞭なもの (Fig. 1b₁) と不明瞭なもの (Fig. 1b₂) とに分けられる。(a)と同様に、 a 軸が一致している場合と、ある角度を有する場合とがある。

(c) 基地結晶とほぼ同じ大きさの被覆結晶が前者の中央部で、[001]軸の周りにある角度だけ回転して接合

しているもの (Fig. 1c)。

上記3種とも、顕微鏡で観察可能な大きさになった時には、既に Fig. 1 に示すような形態をしており、その形成過程を直接観察することはできなかった。

接合している基地結晶と被覆結晶は、ともに四角薄板状結晶であるので、両結晶の a 軸間の角度を測定することにより、両者の結晶学的方位関係を知ることができる。そこで、十分に大きく成長させた後に顕微鏡写真を撮影し、角度測定を行なった。両結晶の a 軸間の角度 (θ) を 1° 間隔に取り、その角度における個数

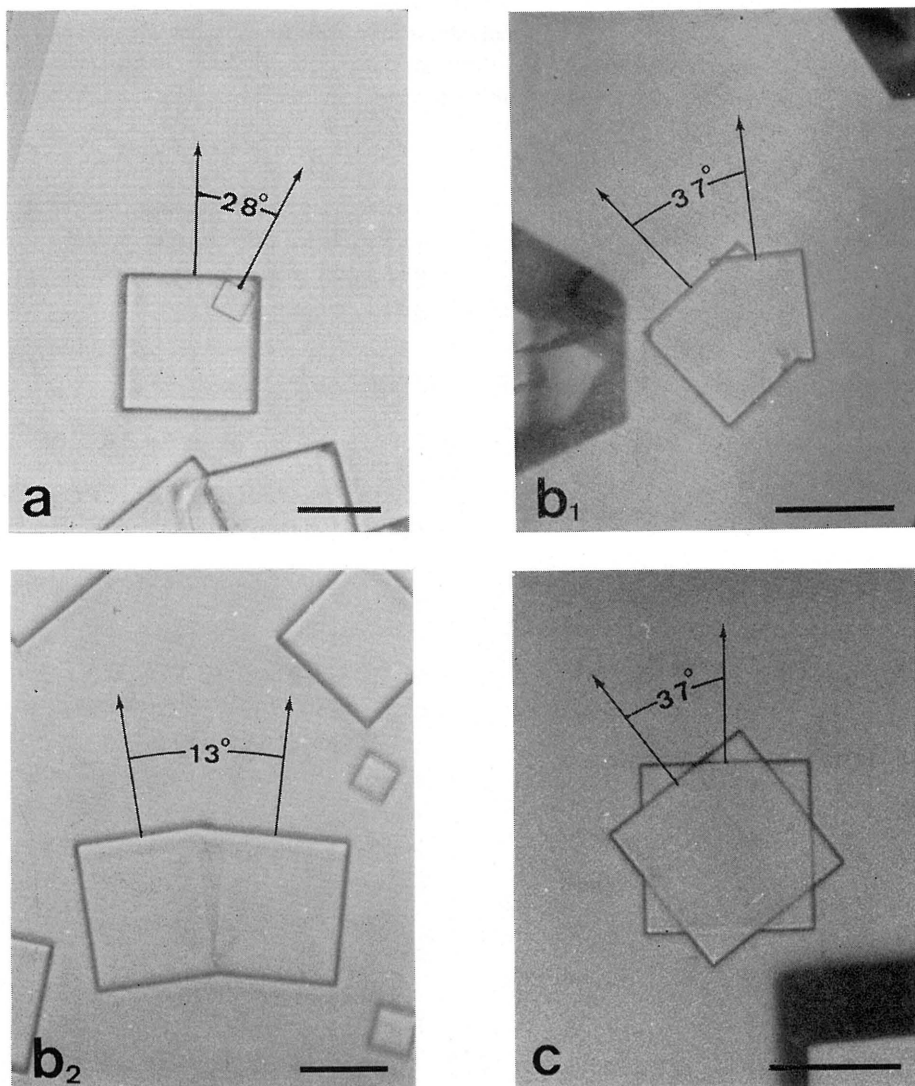


Fig. 1. Autoepitaxial growth of sylvite crystals on {001} faces. The mutual orientation is indicated by the angle between the a -axes of the two individuals in contact. The scale indicates $30\mu\text{m}$ for all pictures. See text for details.

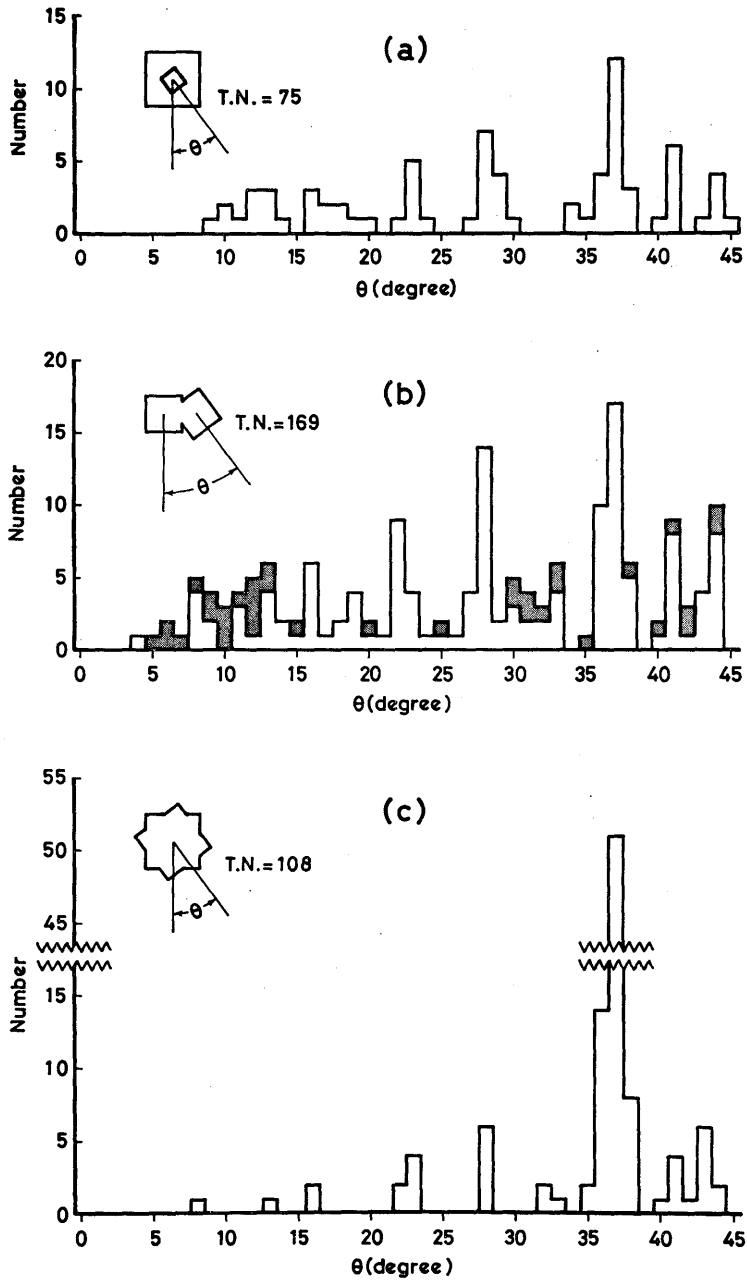


Fig 2. Histograms of measured angles (θ) between the a -axes of the two individuals in contact. T.N. : total number. See text for details.

を数えた結果を(a), (b), (c)に分けて Fig. 2 に示す。Fig. 2b で白色と灰色の部分は、それぞれ両結晶の重なり方が明瞭なものと不明瞭なものに対応する。また、 $\theta = 0^\circ$ の場合は単結晶との識別が極めて困難な場合が多かったので図示しなかった。

(a)は $\theta = 37^\circ, 28^\circ, 41^\circ, 23^\circ, 44^\circ$ 等に大きなピークがみられる。これは (b_1) についてもほぼ同様である。これに対し (b_2) は $9^\circ \sim 13^\circ$ と $30^\circ \sim 33^\circ$ に比較的個数が多いようであるが、顕著ではない。また、(c) は 37° 付近に圧倒的に個数が多く、 $28^\circ, 44^\circ$ 等がこれに次ぐ。これらを総合すると、(b_2) を除き、いずれも同じ角度のところにピークが存在することがわかった。

IV. 議 論

ひとつの結晶をある結晶面に平行に上下2つの部分に分け、下の結晶を固定し、上の結晶をその面に垂直

に立てた軸の周りに、ある角度回転させると、それぞれの格子点が全く重なるか、非常に近接した箇所が生じる。それらを結ぶと上下の結晶に共通するひとつの格子点ができる (KRONBERG and WILSON, 1949)。この共通格子はもとの単位格子より大きな格子点となるが、共通格子が存在する結晶面は両結晶を接合する境界面としては、共通格子点の存在しない面に比べて、低い粒界自由エネルギーをもつ境界面となり、接合しやすい面となる (PUMPHREY, 1976)。また、共通格子点が存在する面のうち、その共通格子が単位格子の大きさに近ければ近い程接合しやすいことが推測される。

そこでシルビンの結晶を (001) に平行に上下2つの部分に分け、下の結晶を固定し、上の結晶を (001) 軸の周りに少しづつ回転させて共通格子ができる角度を求め、上下結晶間に生じる結晶学的関係を検討してみた。その結果を Table 1 に示す。ここで、 θ の calc. は回転角(すなわち、両結晶の a 軸間の角度)、 $[uvw]_G$

Table 1. Observed and estimated autoepitaxies on the (001) contact plane of sylvite.

θ		rows		m	A(\AA^2)		N	
meas.	calc.	$[uvw]_G$	$[uvw]_H$	(%)	G	H	G	H
13°	12° 41'	450	540	0.0	1623	1623	41	41
		910	$\bar{9}\bar{1}0$	0.0				
16°	16° 16'	340	430	0.0	989	989	25	25
		710	$\bar{7}\bar{1}0$	0.0				
23°	22° 37'	230	320	0.0	514	514	13	13
		510	$\bar{5}\bar{1}0$	0.0				
28°	28° 04'	350	530	0.0	673	673	17	17
		410	$\bar{4}\bar{1}0$	0.0				
37°	36° 52'	120	210	0.0	198	198	5	5
		310	$\bar{3}\bar{1}0$	0.0				
41°	41° 07'	830	$\bar{8}\bar{3}0$	0.0	2889	2889	73	73
		5, 11, 0	11, 5, 0	0.0				
		710	2 $\bar{3}\bar{2}0$	-1.9	989	1029	25	26
		$\bar{7}\bar{1}0$	2 230	-1.9				
44°	43° 36'	370	730	0.0	1148	1148	29	29
		520	$\bar{5}\bar{2}0$	0.0				

と $(uvw)_H$ は上下両結晶の格子点列が一致する方位, m はその方位における両結晶の格子面間隔の差の割合 (ミスフィット), A は共通格子の単位面積, N は(001)面上での単位格子の面積に対する共通格子の単位面積の比, を表わす.

この表の左端には基地結晶と被覆結晶の a 軸間の角度のうち, 実際に数多く観測されたもの (Fig. 2) を θ の meas. として掲げた. これをみると, θ の計算値と実測値が極めてよく一致することがわかる. しかも, それぞれの角度における共通格子は, $\theta = 41^\circ 07'$ の -1.9% を除き, ミスフィットが全て 0% である. シルビンの場合, ミスフィットが 0% という共通格子点位置における幾何学的一致は, 結晶構造上から考えて, その格子点での基地結晶と被覆結晶の間の K-Cl 結合が単結晶内における結合と理論的に同じであることを意味する.

その 1 例として $\theta = 36^\circ 52'$ の場合を Fig. 3 に示す. この場合, (001) 面で上下の結晶に分け, 下の結晶に

対し上の結晶を [001] 軸の周りに $36^\circ 52'$ だけ回転させると, $N = 5$ の共通格子ができる (Table 1). 共通格子の格子点においては, 上下結晶の K と Cl 原子が同じ位置に投影されている. すなわち, 両結晶間における K-Cl 結合は単結晶内の K-Cl 結合と同じである. このような場合, 両結晶がより接合しやすいことは云うまでもない. その他の θ においてもミスフィットが 0% の共通格子については同様のことが云える. これら共通格子の単位面積はそれぞれ異なるが, $36^\circ 52'$ の場合よりも大きくなる (Table 1).

このように, 基地結晶と被覆結晶が (001) で接合していること, それぞれの θ において一致する格子点列が存在すること, そのときのミスフィットが非常に小さいこと (0%), などの理由で Table 1 に掲げたものは, 基地結晶と被覆結晶がオートエピタキシーの関係にあると結論付けられる.

これらのうち, 最も出現する可能性の高いものとして最も N 値の小さい $\theta = 36^\circ 52'$ の場合が指摘される

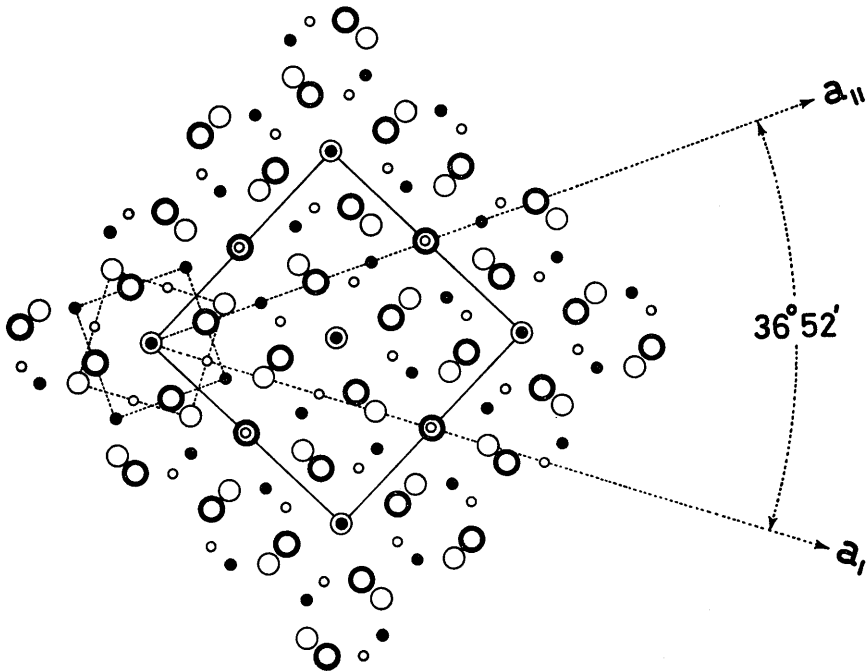


Fig. 3. (001) projection of two adjacent lattice planes of a sylvite crystal rotationary displaced with an angle of $36^\circ 52'$ about the axis perpendicular to (001). Small and large circles represent K- and Cl-atoms, respectively. The atoms on upper and lower planes are drawn with thick and thin lines, respectively. A square outlined by thin lines is the two-dimensional coincidence lattice on the common (001) plane.

が、これは Fig. 2 の $\theta=37^\circ$ のピークに相当し、特に(c)において顕著である。その他の θ では計算値に近い角度位置にピークは存在する。しかし、 28° ($N=17$)の方が 23° ($N=13$)よりピークが高いなど、必ずしもそれぞれの N 値に対応したピークの高さになっていない。これは共通格子の単位面積が小さく、したがって N 値が小さくても、回転する角度によっては同種原子が近づきすぎる箇所が生じ、この反撥力のために接合しにくくなっているものと推察される。

今回の実験では、基地結晶と被覆結晶が接合するところを直接に観察することはできなかった。したがって、(a), (b), (c) いずれの場合もそれらの形成過程は明らかではない。おそらく超顕微鏡サイズのとときに接合が行われたのであろう。しかし、これらは基地結晶の(001)面上に被覆結晶の(001)面が接合し、しかも $\theta=37^\circ$ をはじめとするある特定の角度 θ で接合しているという特色がある。このことは、結晶の(001)面上での正規位置に比較的近い粒界自由エネルギーをもつ θ の位置に二次元核が生じたという可能性が強い。

そこで、二次元核形成理論を基に接合核を生じる際の粒界自由エネルギー、過飽和度、臨界核の大きさ等を推定してみる。いま基地結晶の(001)面上で、半径 r_α 、高さ h の二次元核が [001] 軸の周りに θ だけ回転した位置に接合するものとする。このときの二次元核形成に伴うギブスの自由エネルギー変化は

$$\Delta G_\alpha = -\frac{\pi r_\alpha^2 h}{V_m} kT \ln(1+\sigma) + 2\pi r_\alpha h \gamma + \pi r_\alpha^2 \alpha(\theta) \quad (1)$$

与えられる。ここで、 V_m はモル体積、 σ は水溶液の過飽和度、 γ は結晶-水溶液界面自由エネルギー、 $\alpha(\theta)$ は基地結晶とその面上にできた二次元核との粒界自由エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

(1)式を用いて ΔG_α を最大にする臨界核半径 r_α^* を求めると

$$r_\alpha^* = \frac{h\gamma}{(h/V_m)kT \ln(1+\sigma) - \alpha(\theta)} \quad (2)$$

となり、 $r_\alpha > r_\alpha^*$ の場合に二次元核は成長する。但し、(2)式は $(h/V_m)kT \ln(1+\sigma) - \alpha(\theta) > 0$ である必要がある。したがって、水溶液の過飽和度が

$$(h/V_m)kT \ln(1+\sigma) - \alpha(\theta) = 0 \quad (3)$$

で定義される臨界過飽和度 σ^* 以上になれば、[001] 軸の周りに θ だけ回転したねじれ境界をもった二次元核が形成されることになる。

シルビン結晶の二次元核の厚さを単分子層の厚さ (OHARA and REID, 1973) とすると、 $h = \frac{a}{2} \div 3.1 \text{ \AA}$ 、

モル体積 $V_m = 6.2 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{mole}$ 、および実験で結晶を晶出させる際の温度 $T = 300 \text{ K}$ であるので、(3)式から $\alpha(\theta)$ と σ^* の関係が求められる (Fig. 4)。今回の実験では $\sigma = 0.08 \sim 0.09$ と設定したので、Fig. 4 から $\alpha(\theta) \geq 1.6 \sim 1.8 \text{ erg/cm}^2$ はあり得ないことがわかる。

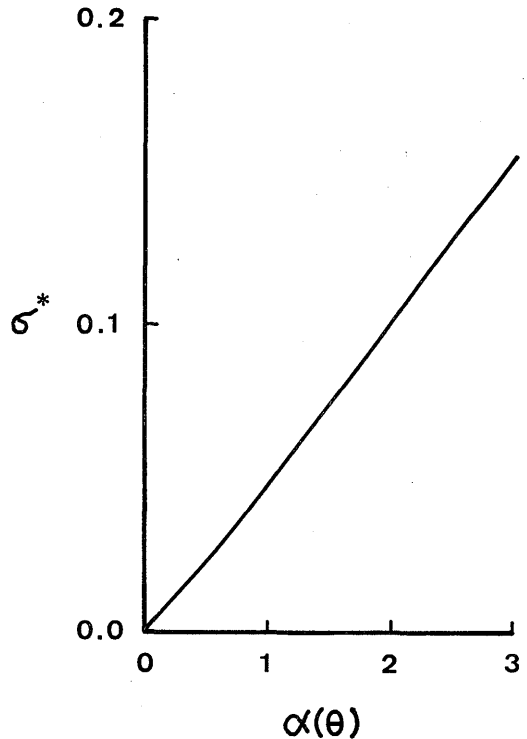


Fig. 4. Degree of critical supersaturation, σ^* , of two-dimensional nucleus with twist boundary versus boundary energy, $\alpha(\theta)$ (in erg/cm^2).

また、GLASNER and TASSA (1974) が求めたシルビンの結晶-水溶液界面自由エネルギーの値 ($\gamma = 90.8 \text{ erg/cm}^2$) を用いると、(2)式からさまざまな $\alpha(\theta)$ における臨界核半径の過飽和度依存性を求めることができる。Fig. 5 は $\alpha(\theta) = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5 \text{ erg/cm}^2$ としたときの r_α^* と σ の関係を示したものである。ここで、 $\alpha(\theta) = 0.0$ は基地結晶の正規位置 ($\theta = 0^\circ$)、すなわち、ねじれ境界をもたない場合の二次元核形成である。なお、 $\alpha(\theta) = 0.5, 1.0, 1.5 \text{ erg/cm}^2$ における σ^* の計算値はそれぞれ 0.024, 0.050, 0.075 である。

GLASNER and TASSA (1974) の実験によると、

Pb^{2+} を不純物として含む水溶液から生じた KCl の bloc nuclei の大きさは、平均 42.4 \AA である。彼等の定義する bloc nuclei は三次元核に類するものであり、二次元核ではない。

三次元核を球状とし、その半径を r_3 とすると、三次元核の均一核形成に伴うギブスの自由エネルギー変化は

$$\Delta G_3 = -\frac{4\pi r_3^3}{3V_m} kT \ln(1+\sigma) + 4\pi r_3^2 \gamma \quad (4)$$

で与えられる (MULLIN, 1972)。

(4)式から ΔG_3 を最大にする臨界核半径 r_3^* を求めると

$$r_3^* = \frac{2V_m \gamma}{kT \ln(1+\sigma)} \quad (5)$$

となる。

ねじれ境界のない二次元核形成の場合は、(1)式において $\alpha(\theta) = 0$ とおけばよいから、そのときの臨界核半径 r_2^* は

$$r_2^* = \frac{V_m \gamma}{kT \ln(1+\sigma)} \quad (6)$$

で与えられる。

したがって、同じ過飽和度であれば、(5)式と(6)式か

ら

$$r_3^* = 2r_2^* \quad (7)$$

がなり立つ。この場合、三次元核は球状、二次元核は円盤状を仮定しており、形態的に同じではない。したがって、三次元核と二次元核の結晶-水溶液界面自由エネルギーも厳密には同じではないが、ほぼ等しいと考えてよいので (NIELSEN, 1964)、これら臨界核の半径の間には(7)式の関係がなり立つ。

(7)式を GLASNER and TASSA (1974) の bloc nuclei に適用すると、 $r_3^* = 42.4 \text{ \AA}$ である。したがって、同じ過飽和度で二次元核ができるとすると、 $r_2^* = 21.2 \text{ \AA}$ となる。但し、この場合はねじれ境界をもたない二次元核であるから $\alpha(\theta) = 0$ である。Fig.5 で $\alpha(\theta) = 0.0$ の曲線を用いて $r_2^* = 21.2 \text{ \AA}$ のときの過飽和度を求めると、およそ0.06という値が得られる。

シルビン結晶のオートエピタキシャル成長は、初期晶出の結晶 (Fig. 1b₁ の右上部と左端、および Fig. 1c の右下部の結晶) がかなり大きく成長した後に生じる。結晶は密閉容器内で成長させているので、これらの結晶が成長した分だけ過飽和度は低下していることにな

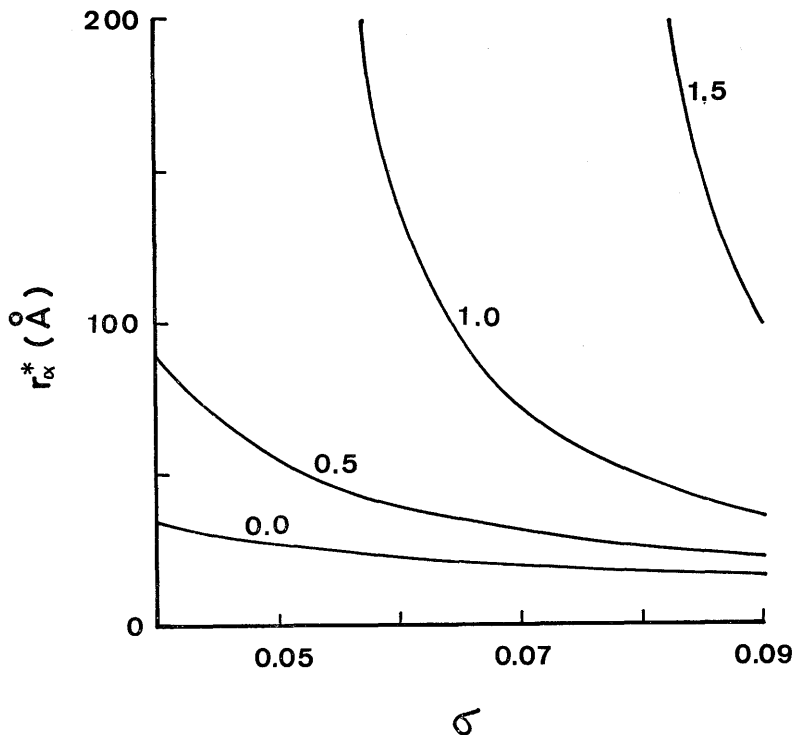


Fig. 5. Critical radius of two-dimensional nucleus with twist boundary as a function of the degree of boundary energy, $\alpha(\theta)$ (in erg/cm^2).

る。すなわち、初期晶出の結晶に比べて低い過飽和度でオートエピタキシーは起きたことになる。今回の実験では初期過飽和度を0.08~0.09に設定したが、ねじれ境界をもつ二次元核が形成される際の過飽和度は、これより低下していたと思われるので、Fig. 5を用いて推定した $\sigma^* \approx 0.06$ は妥当な値であるかもしれない。また、このときの $\alpha(\theta)$ の臨界値は Fig. 4 より1.21 erg/cm² となる。

したがって、シルピン結晶のオートエピタキシャル成長をひき起す二次元核は、 $\sigma \leq 0.06$ の条件下で形成され、そのときの基地結晶との粒界自由エネルギーは1.21 erg/cm² 以下と推定される。さらに、 $\alpha(\theta)$ の θ 依存性がわかっておれば、二次元核の臨界半径も推定できるであろう。

V. 結 語

比較的低い過飽和度の水溶液から成長したシルピン結晶のなかに、オートエピタキシャル成長が認められた。これらは全て四角板状の {001} 結晶からなり、(001) を接合面とする。基地結晶の (001) 面上で被覆結晶が [001] 軸の周りにおける角度回転したもので、その角度の実測値と計算値は極めてよく一致する。共通格子の理論 (KRONBERG and WILSON, 1949) から予測される角度毎の出現頻度も実測データと定性的に類似する結果が得られた。これらオートエピタキシャル成長をひき起す二次元核は0.06以下の過飽和度で

形成され、そのときの基地結晶との粒界自由エネルギーは1.21 erg/cm² 以下と推定された。

文 献

- 青木義和 (1982) : 貫入双晶の形成条件. 岩鉱, 特別号3号, 123-128.
- AOKI, Y. and NAKAMUTA, Y. (1984) : Penetration twins of potassium chloride. *J. Cryst. Growth*, 67, 579-586.
- GLASNER, A. and TASSA, M. (1974) : The thermal effects of nucleation and crystallization of KBr and KCl solutions. II. The heat of nucleation and the supersaturated solution. *Isr. J. Chem.* 12, 799-816.
- KRONBERG, M.L. and WILSON, F.H. (1949) : Secondary crystallization in copper. *Trans. AIME*, 185, 501-514.
- MULLIN, J. W. (1972) : *Crystallization*. 480p., Butterworths. London.
- NIELSEN, A.E. (1964) : *Kinetics of precipitation*. 151p., Pergamon Press. Oxford.
- OHARA, M. and REID, R. C. (1973) : *Modeling crystal growth rates from solution*. 272p., Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs.
- PUMPHREY, P. H. (1976) : Special high angle grain boundaries in *Grain boundary structure and properties*, 139-200, ed. by CHADWICK, G.A. and SMITH, D. A. 388 p., Academic Press. London.