九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

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ヤル成長

青 木 義 和

Autoepitaxial growth of sylvite crystals Yoshikazu Аоки

Abstract

Several autoepitaxies of tabular {001} sylvite crystals were observed in the crystallization from KCl aqueous solution containing $0.4g/1000gH_2O$ 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、そうでないものとがある.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 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

昭和61年7月30日受理

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 薄板状微晶が多数折出してくる.

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関係は次の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(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 30μ 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 θ =37°, 28°, 41°, 23°, 44°等に大きなピ ークがみられる. これは (b₁) についてもほぼ同様で ある. これに対し (b₂) は9°~13°と30°~33°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°, 44°等がこれ に次ぐ. これらを総合すると, (b₂) 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α軸間の角度),〔uvw〕α

θ		rows		m	A(Å ²)			N	
meas.	calc.	(uvw) _G	(uvw) _H	(%)	G	н	G	Н	
13°	12° 41′	450	540	0.0	1623	1623	41	41	
		910	910	0.0					
16°	16° 16′	34 0	430	0.0	989	989	25	25	
		710	710	0.0					
23°	22° 37′	230	320	0.0	514	514	13	13	
		510	510	0.0					
28°	28° 04′	350	530	0.0	673	673	17	17	
		410	410	0.0					
37°	36° 52′	120	210	0.0	198	198	5	5	
		310	310	0.0					
41°	41° 07′	830	830	0.0	2889	2889	73	73	
		5,11,0	11, 5, 0	0.0					
		710	2 320	-1.9	989	1029	25	26	
		710	2 230	-1.9					
44°	43° 36′	370	730	0.0	1148	1148	29	29	
		520	520	0.0					

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

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 θ = 36°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°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°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 θ =36°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°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 θ =37°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

 $\Delta G_{\alpha} = -\frac{\pi r_{\alpha}^{2} h}{V_{m}} k T \ln(1+\sigma) + 2\pi r_{\alpha} h \gamma + \pi r_{\alpha}^{2} \alpha(\theta)$

で与えられる. ここで、 V_m はモル体積、 σ は水溶液 の過飽和度、 γ は結晶一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)

 (1)式を用いて 4Gα を最大にする臨界核半径 r^{*}_a を 求めると

$$r_{\alpha}^{*} = \frac{\hbar\gamma}{(h/V_{m})kT\ln(1+\sigma) - \alpha(\theta)}$$
(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

 $(h/V_m)kT\ln(1+\sigma) - \alpha(\theta) = 0$ (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、 $h = \frac{a}{2} \Rightarrow 3.1 \text{ Å},$ モル体積 V_m =6.2×10⁻²³cm³/mole,および実験で結 晶を晶出させる際の温度 T=300K 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 σ =0.08~0.09 と設定したので, Fig.4 から $\alpha(\theta) \ge 1.6 \sim 1.8 \text{ erg/cm}^2$ 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/cm²).

また、GLASNER and TASSA (1974) が求めたシルビ ンの結晶一水溶液界面自由エネルギーの値($\gamma = 90.8$ erg/cm²)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 erg/cm² 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 erg/cm² 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 42.4Å 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 rs 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

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

で与えられる (Mullin, 1972).

(4)式から 4G₃ を最大にする臨界核半径 r^{*}₃ を求めると

$$r_{s}^{*} = \frac{2V_{m}\gamma}{kT\ln(1+\sigma)}$$
(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

$$r_2^* = \frac{V_m \gamma}{k T \ln(1+\sigma)} \tag{6}$$

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

 $r_{3}^{*}=2r_{2}^{*}$

がなり立つ. との場合,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一水溶液界面自由 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, $r_{s}^{*}=42.4$ Å 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, $r_{s}^{*}=21.2$ Å 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 $r_{\alpha}^{*}=21.2$ Å 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/cm²).

(7)

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 $\sigma^*=0.06$ 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、シルビ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ビン 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] 軸の周りにあ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 - は1.21 erg/cm² 以下と推定された.

献

文

- 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.