

結 晶 成 長 の 国 際 会 議

②

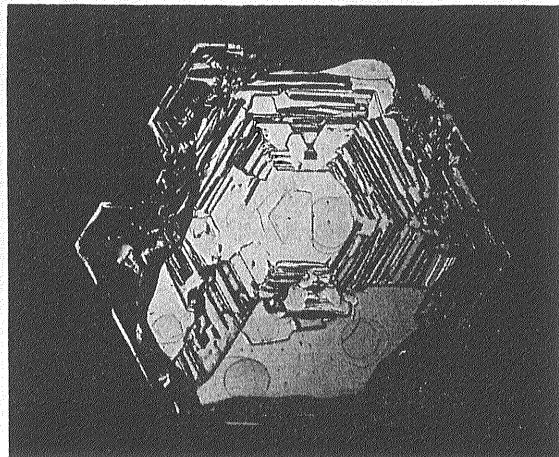
砂 川 一 郎

International Conference on Crystal Growth (ICCG) は 1966年6月20日～24日の5日間 アメリカのボストン市にあるサマーセット・ホテルで開催された。

結晶成長に関する公式でかつ大規模の国際会議としては第1回の会議で 今回を出発点として今度3年ごとに各国もちまわりで開催される予定であり 今回の会議を組織した人々はICCGを IUCr (国際結晶学ユニオン) や IUPAP (国際純正および応用物理学ユニオン) のようにユネスコに所属する国際ユニオンにしようと考えているほどであるから この会議の開催は 結晶成長の研究にとって1つの歴史的なステップであるといえよう。

ICCG を開催しようという気運は1964年ごろから 主としてアメリカの MIT や ケンブリッジの空軍研究所の固体物理学者たちを中心としてもりあがってきていた。これは 固体の物性を研究したり それを電子工学その他の工学的な分野で応用開発するためには まず目的とする性質をもった結晶をつくらなければならない。つまり確実にコントロールして必要に応じた性質をもった結晶を成長させることが先決問題である。

そのためには 結晶成長がどのようにしておこなわれそのプロセスで不純物や格子欠陥がどうして導入されてくるかのメカニズムを明らかにする理論的・実験的な研究を進展させる必要がある。一方 結晶を育成したり性質をコントロールするための方法や装置の開発が必要である。さらには 結晶成長の履歴やメカニズムと結晶のもつ諸物性との関連づけも必要であろう。



フラックス法でつくった マグネットブランタイトの(0001)面の表面構造 約×13

結晶成長の研究が直接間接に関連する分野は非常に広い理論物理や固体物理 無機・有機化学 高分子化学 鉱物学や岩石学 さらには金属・材料工学 化学工学 窯業 ガラス工学 半導体工学等の分野で それぞれの問題に応じた研究が従来進められてきていたが それらが1つにまとめられて 結晶成長学とでもいべき学問が形づけられる段階には達していなかった。結晶を中心としてとりあつかう国際結晶学ユニオンですら 主たる関心は結晶構造の解析におかれていて 結晶成長学はむしろ日蔭者の立場におかれていたのである。このような状態である一方で 結晶成長に対する関心と要望が日増しに高まってきたので その盛り上がった関心を1つにまとめようとしてICCGを開催するのはこびになったわけである。もっとも ICCG のわずかに1ヵ月あとで モスクワで国際結晶学ユニオン (IUCr) の総会が開かれ 『結晶成長』に関する討論会がもたれる予定であったので 相互の関連の問題で IUCr と ICCG の組織委員会の間に何度かやりとりがあったようである。

したがって始めからおわりまで 波風一つなしにスムーズに進んだわけではない。とまれ 1年余の準備期間の後に最初の結晶成長国際会議が開催のはこびになった。

さて 国際的に高まってきた結晶成長に対する関心をバックにして まずMITのSchieber や Seitz Turnbull Chalmers Cabrera らが中心となり 各国の研究者に開催の呼びかけをおこなった。同時に オーストラリア ベルギー プルガリア デンマーク フランス ドイツ (東・西) イギリス ハンガリー インド イスラエル 日本 オランダ ノルウェー スウェーデン スイスの諸国から指導的な結晶成長研究者をえらんで 国際諮問委員会を構成し 国際的な性格をうちだした。この諮問委員には物理学者や化学者も多いが 同時に鉱物学者が相当数入っていることが特に注目される。たとえば フランスのHocart Kern ドイツのNeuhaus K leber オランダのHartman スイスのLaves などである。日本からの諮問委員は東大工学部の橋口隆吉 東北大金研の山本美喜雄 名大工学部の野田稲吉 加藤範夫の4氏である。国際諮問委員会に名をつらねている著名人として ベルギーのAmelinckx プルガリアのKaishew デンマークのNielsen フランスのGuinier ドイツの

Stranski イギリスのFrank インドのVermaなどがあげられよう。多くが結晶成長関係の著書を通して周知の研究者である。これらの人々とアメリカ国内の組織委員会 プログラム委員会で意見の交換がおこなわれた上でICCGのテーマを

- (1) 結晶成長の分子論的機構
- (2) 結晶の純化および新物質の結晶化
- (3) 結晶育成技術
- (4) 成長条件のパラメータとしての結晶の物性

の4項目とした。理論から育成法まで結晶成長に関連するほとんどすべてのトピックを網らしてしまったので焦点がかすんでしまったきらいがあったが結晶成長に関する国際会議の発足としては仕方ないことであつたかもしれない。今後は開催ごとに主テーマがきめられるはずで時にはもっとしぼったテーマのえらびかたがなされることであろう

上記の4テーマをきめた上で論文の公募がなされた。

予期以上に多数の論文の応募があつたため論文はプログラム委員会で取捨選択のやむなきに至り会議での発表を許可されなかったものも相当数にのぼつた。全体で応募総数の約70%が発表をみとめられこれらの人々には1000字程度のアブストラクトの提出が要求された。論文が受理された確率は国によって異なっており最も悪かつたのはフランスで50%がおちてしまった。日本は60%程度の歩留りであつたらうか。もっともソ連のように100%通つたところもありまた発表自身を聞いてみてもおとされた論文よりも質の悪いと思われるようなものもあつたりで落す落さないやそれぞれの論文に対して割り振つた時間の長短は必ずしも論文の質のみによつたものではなさそうである。受理された論文の総数は171編アメリカが最も多くて100編 ついでで

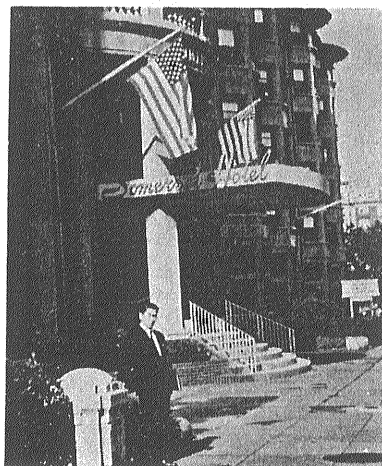
イツ イギリスのそれぞれ14編 3位がソ連と日本のそれぞれ10編であつた。以下フランスの4 カナダの4と数は少なくなる。こうしてみると日本の研究成果もなかなか捨てたものではないようである。

さて提出された論文は次のようにグループして発表がおこなわれた。数字はセッションの数と論文数である

	セッション	論文数
(1) 総括的な論文 (general program)	1	3
(2) 境界面のカイネティクス (Interface kinetics)	1	10
(3) 結晶の完全さ (crystal perfection)	1	9
(4) 形態の安定度 (morphological stability)	1	9
(5) 凝離と対流 (segregation and convection)	1	8
(6) 表面の問題 (surfaces)	1	10
(7) 気相成長 (vapour growth)	3	26
(8) 溶液相成長 (solution growth)	2	20
(9) 融液相成長 (melt growth)	4	38
(10) 水熱法および高压成長 (hydrothermal and high pressure growth)	1	9
(11) フラックス法成長 (flux growth)	2	17
(12) エピタキシャル成長 (epitaxial growth)	1	9
(13) 結晶成長の映画	1	6
(14) パネル・セッション	1	

出席した人数は600人余。日本からの出席者は有住・加藤(範)(名大) 大門(信大) 前田(京大) 大貫(松下研) 中住(神戸クリスタル) 千川(NHK) 砂川(地調)でこのほかに在米カナダの5~6人が参加した。このうち地学関係は私と在ハーバード大学の伊藤順の2名である。

ほとんど全員がサマーセット・ホテルに宿泊し会議もこのホテルでもたれた。しかし5日間の日程に170編をもちこんでるので連日平行したセッションが3つづつおこなわれ希望する論文を聞くためにはあちこち



会場のサマーセットホテル玄関



サマーセットホテル

廊下とんびをしなければならない有様であり どんなに熱心に出席しても1/3ぐらいしか聞けないシステムになっている。こうした不便が多かったのも 会議の規模が予想以上に大きくなったからで 600人も参加者があると 先月号で紹介した A. C. C. のナンシー会議のようにじっくりと腰をおちつけて徹底的に勉強し討論するという 会議らしい会議の雰囲気はとても生まれてくるものではない。むしろお祭りさわぎのような会議になってしまう。しかし それにしても従来どこの分野でもとかく日蔭者あつかいされていた結晶成長の研究を中心とした第1回の国際会議に これだけの人数が世界中から集まったのであるから 不平をいう前に大いに慶賀すべきことなのであろう。

会議は第1日の20日サマーセット・ホテルのルイ14世室と呼ばれるフランス風の古典的な室内装飾のほどこされた800人収容の会議室で Schieber の歓迎の辞によってはじめられた。マサチューセッツ州知事 ソ連の代表 Bokij などの歓迎あいさつにひきつづいて 午前中3編の招待講演がおこなわれた。それらは ハーバード大学のメルトからの結晶成長の研究で有名な Chalmers による結晶成長理論に関するレビューと問題点の紹介 A. C. C. で詳しく紹介したソ連の Chernov (当人は出席せず Bell Telephone の Jackson がかわりに講演した) による2元系の結晶化についての理論 ベル・テレフォンの Laudise による結晶育成法のレビューである。Chernov の2次元鎖の結晶成長に関する理論についてはすでに先月号で紹介したが 彼がその後渡米しハーバード大学で数ヶ月電子計算機をつかってその理論を DNA の重合の同題などに適用した結果の報告である。米ソの協同研究の成果といった形であった。Laudise の報告では 従来各種の人工結晶の育成につかわれてきた方法を分類しその得失が論じられた。また最近 MIT な

どではじめだした 成長中に磁場や電場をかける方法や不純物除去のための方法 気相成長で大形結晶をつくる方法 フラックス法用の大型装置などについても紹介された。

20日の午後から24日のひるまで前述のセッションにわかれて発表がおこなわれたわけであるが なにぶんにも講演の1/3も聞くことができなかったので 内容の紹介もごく大ざっぱにしかおこなえない。私が聞いて興味深く感じたものを中心にし 要旨集をたよりに以下にテーマ順にご紹介することにしたい。結晶成長の研究にとってとくに最近問題となっている点に関する発表がある場合には適宜コメントをさしはさんでおくから それから問題点の所在を知っていただくと幸いである。

interface kinetics とは気相 液相などから結晶が析出する場合 気一固あるいは液一固相の境界面 換言すれば成長中の結晶の表面 (これには低指数の結晶面である場合も 曲面や荒れた面である場合もある) で起こっているプロセスのカイネティックに関する問題である。

これには様々な問題がふくまれている。気・液相などから結晶上にもたらされる粒子はどのような形・構造をもっているのか? 結晶の表面で成長の中心になる活性の場所はラセン転位以外にどのような性質のものがあるか? 等々 結晶成長機構の基本的な問題のいくつかは このカテゴリーの中にもふくまれる。

interface kinetics のセッションで発表された論文は10編。たいへんバラエティに富んだものであった。

水溶液などと平衡状態にある結晶を急激に加熱し その後あたらしい平衡状態に達する速度を測定することによって平衡条件近くでの成長速度を正確に測定した研究 球晶の形成機構を論じたもの ポリマー単結晶上の渦巻成長丘の形態の連続的変化の観察とポリマーの構造からの解釈 メルトから成長させた sodium disilicate の成



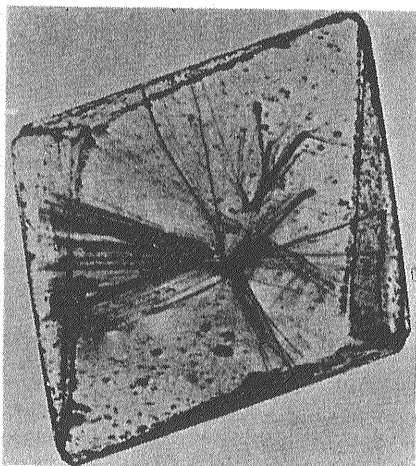
パネル・ディスカッション (ルイ14世室)



ボストンの町並

長速度からメルトからの成長でも格子欠陥を媒介とした成長がおこなわれていると推論した論文 氷の結晶成長が $0 < \delta T < 2 \times 10^{-1} \text{C}$ の過冷却範囲では層成長でおこなわれることを示した論文 Ne Ar Krなどの結晶を極低温下で成長させ それらの結晶構造を調べた論文など理論・実験両面にわたっていた。このほかにパチンコ玉数千個をつかって層成長での異なった結晶面上につく分子のつき方の差についておこなったモデル実験も興味深かったし メルトから不完全結晶が成長する際 成長の単位が原子ないし分子単位でおこなわれるかあるいはそれらの集合体が単位となっておこなわれるかを論じた定量的な理論も興味ふかかった。後者の問題は 結晶成長を研究するもの間でしばしば話題になる問題で定性的には集合体が単位となる場合も存在しうると考えられていたが これを定量的に理論化したのはこの発表をおこなった G. E. 社の Hilling がはじめてであろう。彼の検討結果でも ある場合には集合体の合一の方が原子ないし分子単位での成長よりも 結晶成長の主役を果たすであろうと結論されている。ソ連の結晶学研究所のDistler et alの発表した広範囲に影響を与える活性中心の論文も興味をひかれた。この研究はウンモ シリコン 水晶などの表面の電子顕微鏡観察によってえられたもので 成長中の表面にある格子欠陥の集合が 1500\AA からものによっては数マイクロンに達する遠い範囲にまでわたって通常の結晶成長や エピタキシャル成長の方に影響をおよぼす活性中心となりうることを示したものである。この種の欠陥の集合はちょうど溶液中のコロイド粒子の相互反応と同じであろう。

(3) の結晶の完全性(あるいは不完全性)では9論文の発表があり エッチ法^{*}やラング法^{**}などをつかって結晶中の欠陥をしらべ これと結晶の成長とをむすびつけた研究が中心である。転位や空孔などの現実結晶には必

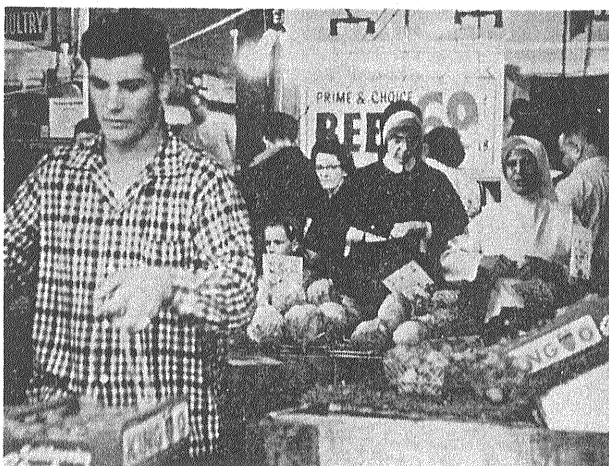


ダイヤモンドのラング写真 束状の線は転位線 (Lang)

ずふくまれている格子欠陥は 結晶形成後に外から加えられた応力や熱ひずみなどによっても形成されるが(あるいは増殖するが) そのおもなものは結晶成長の過程を通じて 不純物の不均一分布や異種物質のとりこみ 固溶体組成の変化あるいは内因的外因的歪みなどによって結晶中に形成されていく。これらの格子欠陥の種類や量が結晶の物理的性質のうちのあるもの たえば機械的強度 電導性などには決定的な影響を及ぼすが したがってこれらをいかに制御することができるかは 広い範囲の結晶をつかう工学分野で基本的に重要な問題である。格子欠陥の研究は近代固体物理学 あるいはこれに関連する応用分野での中心課題であった。一方 現実結晶の成長は欠陥を媒介としておこなわれるのであるから格子欠陥が結晶中でどのように分布しているかを知ることが結晶成長の研究にとっても根本的な課題である。

* エッチ法とは 試薬をつかって結晶面を腐蝕する方法で 適当な試薬をつかうと腐蝕によってできるエッチ・ピットは転位点のところのみつくられる

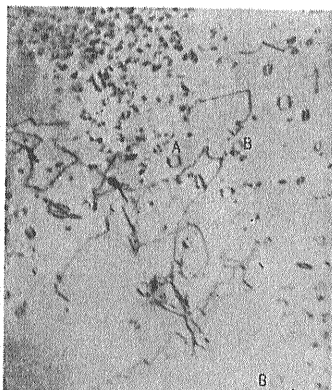
** ラング法とは Lang が考えだしたX線顕微鏡法で 結晶中の転位などの分布を知ることができる



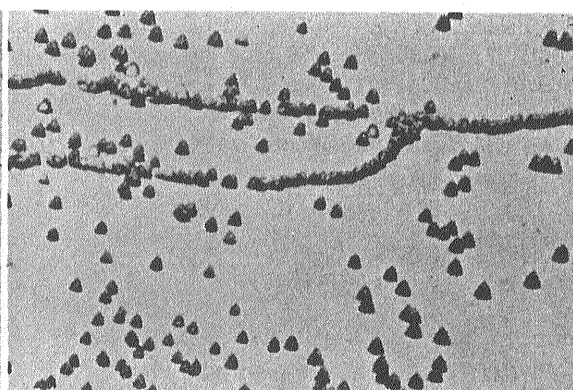
ボストン下町の市場



下町の市場風景



電子顕微鏡による転位環(Growth and perfection of Crystalsより 約×10,000)



エッチ法により検出された転位点のエッチピットより(F. W. young Jr. 1962) 約×130

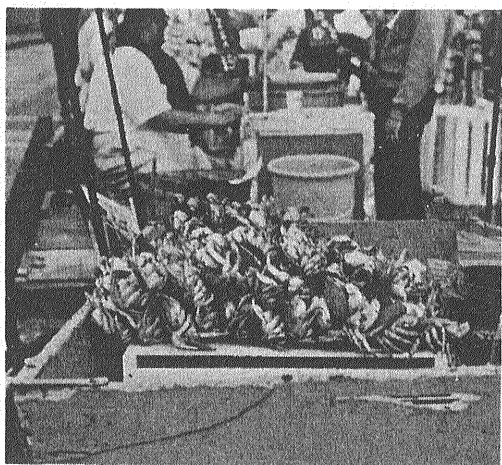
却中に転位がどのように発生してゆくかのプロセスを調べた研究が2編
ゾーンリファインしたAlの結晶とフラックス法で育成したBeOの結晶について発表されている。Lang法の発明者Lang自身も天然のα-水晶についての研究結果によって水晶の成長史や成長プロセスでの不純物の

結晶中の格子欠陥を直接観察して その分布や密度を知る方法として ここ四半世紀の間に色々なテクニックが発達してきている。たとえばエッチング(腐蝕)が転位点に優先的におこなわれる性質を利用するエッチ法 結晶格子中のひずみにおけるX線回折異常を利用したBerg-Ballet法 Lang法 金属粒子をデコレートして結晶中の転位分布を調べる法 電子顕微鏡によってモアレ干渉縞を観察したり 直接転位を調べたりする方法など数えたられば多数の異なる方法が考えだされている。このセッションで発表された論文でもこれらの各種のテクニックが駆使され あるいは同一結晶に対して異なる方法が併用されていた。

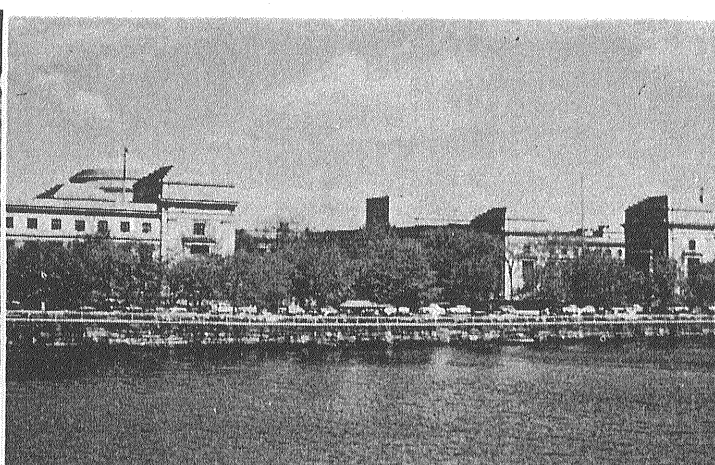
の分布 双晶の形成などについて論じた論文を発表する予定になっていたが 都合によって参会できなかったのは残念である。これらの方法の他に NHKの千川はX-線モアレ像をつかう新しい方法を CdSの結晶について応用した論文を発表している。電子顕微鏡をつかった研究には 稜の長さが1000Å位のAgBrの微細結晶をつくって成長速度や過剰のBrイオンの存在などと転位や双晶の種類・出現頻度の関係を調べた研究がある。格子欠陥の研究ではまた 欠陥密度が極度に低く完全に近い結晶をつくること その中での転位を調べることも大切な課題である。この種の発表として KCl Nbの単結晶についての論文があげられる。

転位密度の低いCuの結晶についてエッチ・ピット法とLang法その他のX線的方法とを厳密に対比して これらの方法によってどの程度正確に転位をつかまえることができるかを検討したのはOak RidgeのYoung Jr.であった。この種の厳密な対比がおこなわれたのはこの発表がはじめてであるとその道の専門家からうかがった。Lang法をつかって成長中あるいは焼き入れや冷

(4)のMorphological stabilityのセッションには 本来なら先月号で述べた平衡形や成長形(晶相)の問題も入ってきて当然であるが これらに関する発表が少なかったためかこの種の論文は過冷却させた水から固化した氷の結晶の形態と過冷却度との関係に関する発表が1つあったのみで 他の8編はすべてメルトからの結晶成長に際してのメルト-固相間の境界面の形態に関する理論

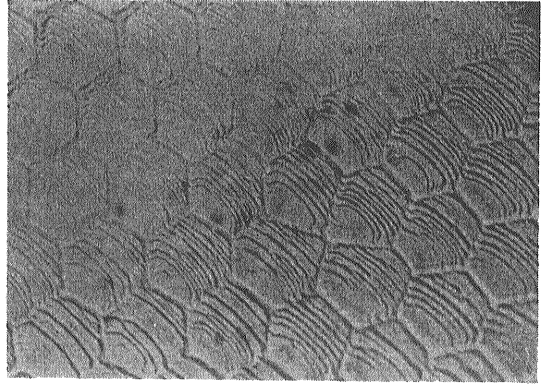


ボストンは魚貝類が新鮮である。とくにえび料理は世界中に知れわたっている



川をへだてた対岸はハーバード大学やMIT(マサチューセッツ州工科大学)で有名なケンブリッジの町である。写真はMITの建物

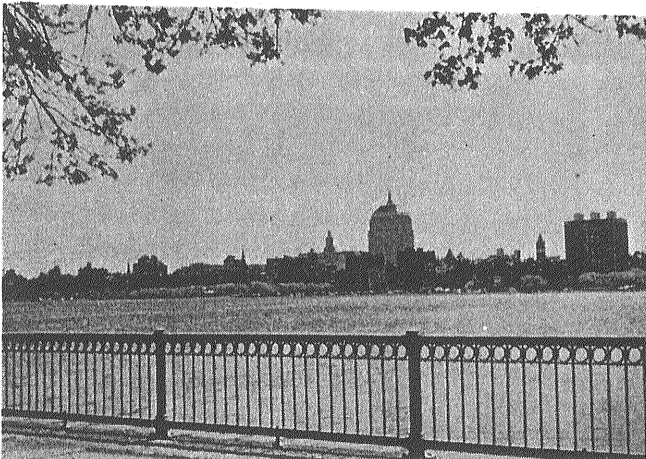
のみであった。メルトから結晶を成長させる場合 この境界面の形態あるいは状態は 気相や液相からの結晶成長の場合と著しく異なっている。これは気相 溶液相の場合にはそれらの中での分子はメルトの場合ほど濃縮して存在していないので 通常の過飽和度下での成長では結晶の表面 つまり液-固の境界面は普通平らでスムーズな低指数結晶面である。高過飽和度下では核晶状結晶面や樹枝状結晶がつくられるが それらにしても多くの場合低指数面でかこまれており 窪曲面ないしは荒れた面(rough surface)でかこまれているような場合はほとんどない。これに反して メルトからの成長ではメルト中の分子は固相中の分子と比べて濃縮度で著しい相違はない。メルトの構造自身も細かい分域では結晶中の構造とほとんど変りがないほどである。そのため気相や溶液相中での核発生や結晶成長が過飽和状態の達成 換言すれば濃縮によって起こるのに対して メルトからの結晶成長は過飽和によってではなく 過冷却状態の達成によって起こる現象である。このような事情でメルトから成長中の結晶の表面 つまり液-固の境界面の形態は他の相からの成長とは著しく異なり 低指数のスムーズな面となるよりは 湾曲した荒れた面になる確率の方が高い。もちろんこの形態はメルトの性質 たとえば単一成分のメルトか 共融メルトかの違いとか 過冷却速度あるいはメルトと固相との間の温度勾配のタイプなどによって著しく異なる。平坦な低指数面である場合も存在するし まれにはその上に渦巻成長がおこなわれる場合もある。逆に細かい微小面で構成されている場合もあるし樹枝状成長をする場合も多い。あるいは細胞状やバンド状 ファイバー状や球晶組織などの構造をとる場合も多い。これらの形態の安定性について各方面から理論的に検討したのがこのセッションで発表された論文の大半であった。私自身は直接的な興味はなかったの で このセッションには出席しなかったか



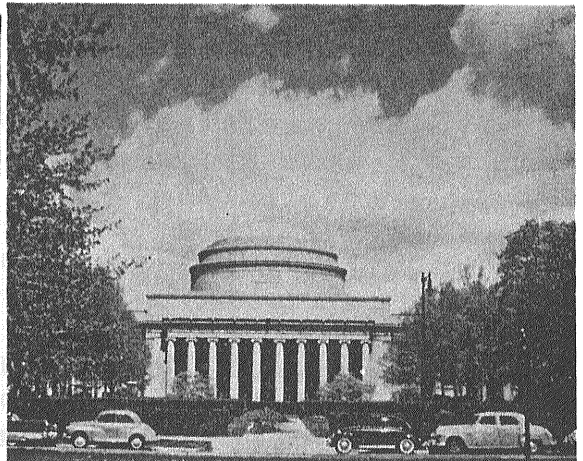
共融メルト(Pb+5×10⁴Ag)からできた細胞状組織の1例 約×160

ら 詳細については明らかでないが アブストラクトを読んだ印象では この問題について Mullins および Sekerka による理論がだされてお り 今回発表の論文の大部分はこの理論の適応性の検討 あるいはこれを少しく発展させたような内容のものが多かった。Sekerka 自身も 2 元系金属の固化における平坦な境界面の安定性に関して 空間的な解析には Fourier 変換を 時間的な解析には Laplace 変換を利用することによって 前に発表した Mullius and Sekerka の理論(主として安定性についてのみとりあつかったもの)を 発展させ 時間的な進化まで議論している。

凝離と対流 segregation and convection のセッションでは 8 論文の発表があった。ここで問題になったのは結晶中の不純物の分布あるいは偏析の問題 および液相中での対流や不純物の液-固境界面の形態におよぼす影響である。これらの問題はすべての相からの結晶成長にとっても重要な問題であるが とくにメルトからの結晶化でよく研究されているためか 金属関係の発表が 8 論文中 7 つを占めてお り 残りはエピタキシャル成長についての研究結果である。



ケンブリッジ側からみたボストンの市街



MIT の建物

境界面の形態についての発表には 稀薄な 2 元系合金 (Sn+Tl) の結晶中および境界面での溶質分の分布を放射性トレーサーをつかって調べ成長速度と溶質の濃度との関係を明らかにした研究 メルトから成長させた NaCl KCl 結晶中の不純物偏析をエッチ・ピット法をつかって調べ 境界面の形態の変化 (プレートレット構造→細胞構造——デレドライト構造) と対応させて調べた研究などがあげられる。とくに後者の Deo and Sharma による発表は結晶中の不純物偏析によりできる微構造が原因となっておくる濃度勾配の急激な変化が格子中にミスフィットをつくってそれが転位形成の原因になるという Tiller のモデルをはじめて実験的に立証したもので注目をひいた。

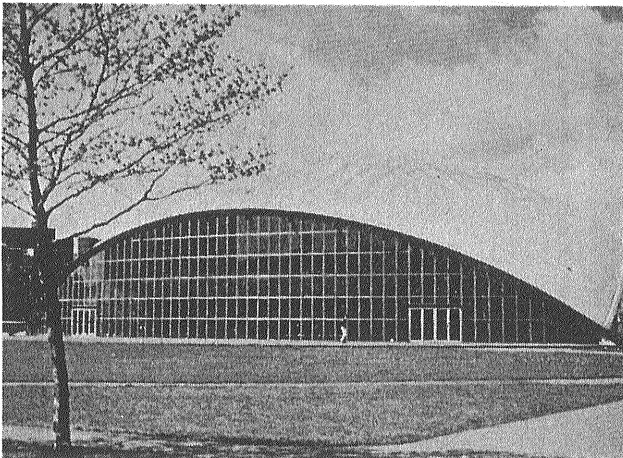
対流に焦点をおいた研究には 液相 Pb+固相Pb+Ta の系で Ta をトレーサーとしてつかって 温度勾配・濃度勾配の存在によって液相中に比重差が生じこれが原因となって各種の対流が生じることを示した発表 結晶成長中に磁場をかけると対流によって生ずる液相中の温度のふらつき (これがもとになって固相中にバンド構造ができやすい) を防ぐことができることを Sn Al-Cu などの合金について示した論文 同様磁場の効果を Te について示した論文が発表された。この他に エピタキシー成長させた GaP の結晶の表面構造 積層欠陥や転位密度が不純物によって異なることを示した論文 ウランの炭化物(UC) のストイキオメトリー (化学量論値) と成長条件との関係についての発表 放射性 Cr をトレーサーとしてつかって亜鉛のタングステン酸の結晶と液相中での Li Cr などの不純物の分配係数を 成長速度や成長中の試料の回転速度の函数として調べた論文などの発表があった。

Surfaces のセッションでは成長模様などを示す結晶面

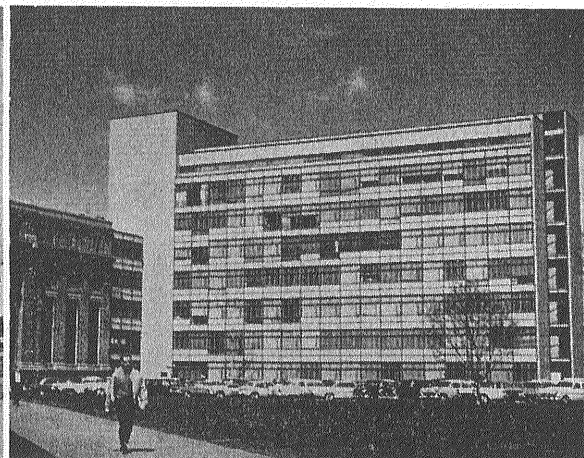
の表面構造に関する論文はとりあつかわれず 薄膜に関する成長理論や表面における溶解の問題が中心課題で 10 編の論文が発表された。

このうち 5 編が理論で とくに注目をひいたのは在米の菊地による薄膜の核形成と成長に関する理論である。薄膜を 2 次元格子と考え 各格子点は空孔か原子かあるいは不純物原子で占められているとし 気相からもたらされた原子は表面を移動することができるとする。基体の表面上の欠陥やすでに核をつくった原子も不純物としてみなし 核をつくるためのセンターの役割を果たしかつ途中で動かないものとみなした上で 薄膜の核形成と成長を統計力学的に (不可逆過程の) とりあつかった理論である。Mutaftschiev は類質同像の基体結晶上での他の類質同像結晶の 2 次元核が形成されるプロセスで両者の混合層結晶が形成される可能性を検討した理論を発表した。これは 金属表面での混合 2 次元構造の形成 (低速電子線法で時に見出される) を解釈する上で有用であろう。この他に理想的な 2 元系融液から一方の成分のみの単純立方格子の結晶が析出する際の液-固境界面の原子論的荒さを検討した理論 微細結晶と核をつくりつつある粒子との間の interface のエネルギーと結晶構造格子の大きさ 方位との関係を検討した論文 結晶中の不純物濃度の変化が 結晶と液相との間の不純物の分配係数に与える影響について検討した論文の発表があった。

実験的な研究としては 先月号でも紹介した NaCl の劈開面を溶解し Au でデコレートすることによって観察できる単分子の厚さをもつ溶解ステップの電子顕微鏡観察が Bethge および Keller の 2 人から発表された。ラセン転位を出発点とする溶解渦巻の形態が $\frac{1}{2} a_0$ の高さをもつ場合と a_0 の高さをもつ場合で異なることを示した Keller の電子顕微鏡写真はみごとなものであつ



MIT の建物



MIT

た。タングステン線を真空中で長時間燃焼した上でその表面の構造を調べた研究 昇華法で純粋原料から成長させた Ni Br 中にふくまれる不純物に関する研究 薄膜の核形成過程を連続的に走査型電子回折法で追跡した研究などもこのセッションで発表された。

以上の一般的な問題に関するセッションの他に 個々の相からの成長を個別的な結晶についてとりあつたセッションが6つあった。発表された論文数はこれらの個別的セッションの方がはるかに多い。なかでもメルトからの成長のセッションでは38編の発表があった。これは 金属 半金属 半導体 イオン結晶などの応用面で重要な結晶の大形単結晶を育成する方法としてはメルトから成長させる各種の育成法がもっとも広く使われているからであろう。

また 結晶成長機構の研究の上でもメルトからの成長機構が一番わかっていない分野である。 ついで気相成長の26編で これはエレクトロニクスや 磁性体工学の分野での関心の深さを示している。 溶液相からの結晶成長のセッションは20編 フラックス法で17編と多いが水熱法・高圧法のセッションとエピタキシャル成長のセッションではそれぞれ9編の発表であった。これらのセッションでは 結晶成長機構に関する理論や 成長機構を明らかにするための特別の目的をもっておこなった研究の発表もあったが それらはむしろ数が少なく またできた結晶の物性を詳しく調べ 成長条件のパラメーターと関連づけた発表も少なく 多くは新しい結晶をつくったと か新しい育成法を考えだしたとかいう報告であった。 その意味で工学的な色彩の方が強かったといえよう。 この会議が結晶成長に関連する広い分野を集約したものであるだけに その性格がよく反映されているわけである。 しかし 出席者のある者にとってはこの種の発表はあまり深い感銘を呼びおこしてくれない。

単純な記載と同じような意味しかもっていないように思える。 もっとも数多くのこの種の実験をバックとして結晶成長機構に関する学問ものびてゆくのかもしれない。

さて3回にわたってもたれた気相成長のセッションでは 発表のほとんど半数に達する11編の論文が育成法に関する研究であった。 育成法には 普通の Chemical transport (塩化物等の形の気相を晶出温度領域まで運んでそこで熱分解や化学反応によって結晶を成長させる方法) が最も広くつかわれており この他に太陽炉を用いて融点よりもはるかに高い温度で原料を気化させて その蒸気から結晶を成長させる方法なども使われていた。 発表された結晶の種類は 次のごとくである

1. { 遷移金属の硫化物 セレン化物 テルル化物
MnIn₂S₄ CoIn₂S₄ CoCr₂S₄
オリビン型化合物 Sylvanite 型化合物
ZrO₂ TiO₂ Ga₂O₃ In₂O₃ などの酸化物
2. 炭化珪素
3. Cd Se CdS (主として物性についての研究)
4. B BC B-Al-C
5. CuCl CuBr
6. ThO₂ (太陽炉による)
7. Nb₃Sn
8. Sm Eu Tm Yb
9. MgO 種子上の MgO
10. 金属酸化物
11. Cd 酸化物

同じ単結晶育成に関する研究でも “ひげ結晶whisker” についての発表では 成長機構や物性についてよりつきこんだ研究がみられたのは ひげ結晶自身が通常の結晶とは著しく異なった性質 すなわちより理想結晶に近い性質をもっており かつその形成機構が理論的にも実験的にもまだはっきりしていない点が多いからであろう。 ひげ結晶の研究発表には GaP B₃C および Ni や W



ケンブリッジの住宅街



ハーバード大学構内

の酸化物についての3編があった。GaPのひげ結晶はV-L-S機構によるものと結論された。V-L-S機構とは最近Bell TelephoneのWagnerらがAuの滴をおいたSiの基盤結晶を加熱しながらSiの有機化合物などのガスを通すとAuの滴を出発点としてひげ結晶が成長するという発見をし、その成長プロセスを気相としてもたらされたSiが(V) Auと共融し(液相L) そこを通して固相(S)に析出するためAuを帽子のようにかぶったSiのひげ結晶がのびてゆくとして解釈して与えた名前である。B₄Cのひげ結晶の研究ではひげ結晶の成長をV Mo Nbなどの微量に存在する不純物の触媒的な働きによるものと考えている。この研究ではB₄Cひげ結晶の強度などの物理測定もなされている。NiやWの酸化物であるNiO WO₃ W₂₀O₅₈ W₁₈O₄₉ WO₂のひげ結晶についての発表は育成法とテンシル強度 弾性率の測定結果についてである

先月号でもすこしのべたフィールド・エミッション顕微鏡(イオン顕微鏡)をつかった研究3編もこのセッションにふくまれて発表された。1つはNancyのKernらによるイオン顕微鏡の試料単結晶の尖端(電子銃の役割を果す)の形態についての理論でWulffの定理を修正したものである。結論は電場が働いているときには結晶面の安定度は変り、平衡形はWulff式のままではなく、結晶の隅や核はシャープなものでなくなるということである。イオン顕微鏡の開発者Müllerらによる電子銃としてつかうWとIrの上に成長させたPtのovergrowthの形態、転位や不純物の分布、双晶構造についての観察結果も興味深々たるものがあつた。原子1個1個のイメージがはっきりとみられ、そこに転位空孔あるいは粒界などの存在、不純物やovergrowthした結晶などがみとめられるのであるから、その印象は強烈である。同様イオン顕微鏡をつかってW上にHgの

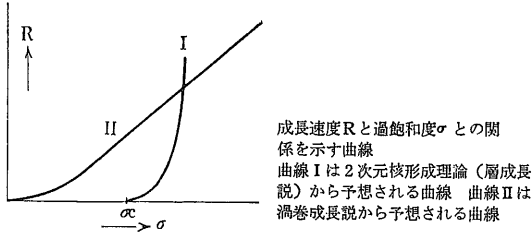
核を形成させた研究の発表もあつた。

さて話の都合で順序が逆になってしまったが、気相からの結晶成長機構を明らかにすることを直接の目的とした理論および実験結果の発表も6編あつた。純粹の理論としてはひげ結晶の長さや成長時間の関係についての理論がある。また名大の有住らの発表は閉管中でのGe-I₂からGeの結晶を成長させ、Ge分子の運搬速度と結晶成長速度を温度とI₂濃度の函数として実測し、その結果を理論的に考察したものである。成長速度の実測を正確におこなったものにドイツのHeyerの研究がある。彼はアルセノリス、ウロトロピンおよび沃素を気相から成長させ、それぞれの結晶の個々の結晶面の成長速度Rを温度、過飽和度(0.5~20%)の函数として実測した。いずれの結晶でも一定過飽和度下で行なつた成長プロセスが2段階にわかれることがみとめられた。第1段階ではRはおそく、第2段階でははやくなり、同時に結晶面上に観察できるほど大きな欠陥があらわれてくる。過飽和度ρを変えて成長させR(σ)の関係を調べてみると、第1段階の成長ではRはσ²に比例し、第2段階ではσに比例している。この関係は結晶成長がKossel-Stranski流の2次元核形成でおこなわれているのではなく、Burton-Cabrera-Frank流の渦巻成長でおこなわれていることを示している。一定過飽和度下で2段階の成長が存在するのは転位密度の増加によるものと考えられる。この発表とはむしろ逆の結果をえている研究にアンストラセンについてのSloanの発表がある。飽和状態から9%の過飽和までの間でのRを測定した彼の結果ではRはσに比例して変化しており、低過飽和領域でもσ²と比例していない。互いに矛盾した結果がえられているわけである。

ソ連のGivargizovらはGeの基体上に気相からGeの単結晶薄膜を成長させ、低温(650~740°C)高温(740°C以上)領域での成長機構の研究をおこなつた。低温領域では成長は主としてアトミスティックなスケールでおこなわれ、高温領域ではGeの液滴が基体上にアト・ランダムに堆積することによっておこなわれるというのが彼らの結論である。このほか、不純物の不均一分布についても報告された。アメリカのLapierreの発表もGaAsの基体上へのGaAsの薄膜結晶に関するものである。彼は基体のGaAsにSiO₂を1部を残してコートして窓をつくり、この上に成長をおこなわせ微小面形成(faceting)を調べた。その結果から網面密度の高い面ほど現実に出現する優位度の高い面であるというBravaisの法則を修正する必要があると述べている。



ハーバード大学付属博物館
有名な glass flower のコレクションがある



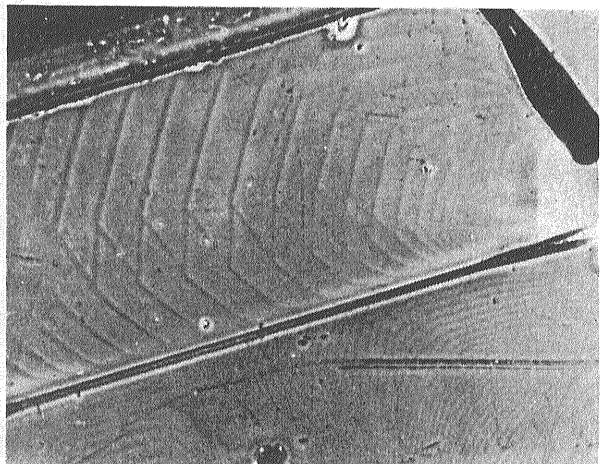
結晶成長機構と関連して問題になってくる結晶の構造にポリタイプがある。ポリタイプとはSiC ウンモグラファイト CdI_2 などの層状構造をもつ結晶にひろく認められる現象で 通常のポリモルフ(多形)が3次元的な構造の相違で 多形間では温度・圧力などの熱力学的な安定領域が異なっているのに対して ポリタイプでは層内の構造は同じでその積層のしかたのみが異なっており かつ認めうるほどの熱力学的な安定領域の相違は異なったポリタイプ間に存在しない。この種のポリタイプの形成機構に関しては Jagodinski による熱力学的な理論もだされているが 現在もっとも広く認められており かつきわめて明快な説明を与えているものは Frank による渦巻成長理論である。彼の理論は Verma による SiC (0001) 上の渦巻成長層 とくにあやおり模様(interlaced pattern)をもった渦巻成長層の観察をもととして考えだされた。それによると 基本になる構造(SiCの結晶ではたとえば4H 6H 15Rなど)の単位長 Co' の非整数倍の Burgers ベクトル Co' をもったラセン転位を出発点として渦巻成長がおこなわれると成長層は Co' の厚さで積み重なってゆきこれが構造の周期となり Co' の単位長をもつ新しいポリタイプができる。つまり渦巻成長がくりかえしの周期を記憶するメカニズムを提供しているわけである。この理論によってはじめて 単位長が1500Åにも達する大きな格子常数をもつポリタイプが存在すること 同一結晶種に無数に近い異なったポリタイプが存在する事実などに説明を与えることができる。ところで Frank がこの理論を考えつく動機を与えた Verma 自身が 今度の会議では Frank の理論に水をさすような実験結果の発表をおこなった。彼およびその一門によって SiC CdI_2 などの結晶多数について結晶面の表面構造の研究とX線による Co' の測定を平行しておこなった。表面構造の観察は渦巻成長層の存否およびその高さの測定である。その結果によると 表面構造 X線の両方から Frank 理論で完璧に説明のつくポリタイプもあるが 同時に Frank 理論で期待されながら渦巻を認めることのできないもの理論からは期待できないにもかかわらず渦巻成長を示すもの 理論からも期待できず渦巻も存在しないものなどがみとめられる。これから Verma はポリタイプの形

成機構は Frank 理論のみでは説明がつけられないと結論しているが さりとて新しい機構を提示したわけではない。また上で Verma 自身が Frank 理論からは期待できないと考えているのは Verma がそう考えるだけであって 実際には Frank 理論で期待できる構造である。

Verma の発表は一見 Frank 理論に再検討の必要をうながしているようにみえるが よく考えてみると依然として Frank 理論をのりこえるポリタイプの形成機構はでないようである。

気相成長では新しい育成法のテクニックについての発表の方が 理論やメカニズムに関する発表よりも多かったのに対して 溶液相からの成長のセッションでは20論文(うち2論文キャンセル)中 後者の範ちゅうに属する論文が14論文を占めていた。これは 結晶成長機構に関する理解が 気相成長の場合はすでにかなりのところまで確立されているのに対して 溶液相やメルトからの成長ではまだ理解されていないところが多いからであろう。結晶成長機構に関する発表は 結晶の形態に関するもの ひげ結晶に関するもの 高分子の成長に関するもの NaCl KCl などのイオン結晶の核形成や成長速度に関する実験的な研究などに分類できる。

形態に関する研究には triglycerides の晶相がメルトから成長した場合脂肪酸の鎖の長さによって変り 溶液相から成長した場合 溶媒の極性によって変ることを示した論文 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ KH_2PO_4 などの結晶の晶相に対する溶液の温度と pH の影響をしらべた研究 非晶質の Ca- 磷酸塩から結晶質の hydroxyl apatite への転移プロセスをX線回折をつかって追跡した研究などがある。また気相成長の場合にやや詳しく述べたポリタイプの問題をゲルから成長させた PbI_2 の場合について調



magnetoplumbite 結晶の(0001)面上にみとめられたあやおり模様
 位相差 約×130

べ 濃度や温度などの成長条件とポリタイプ (20種類以上ある) を関連づけようとした研究も発表されたが この種の関連づけは私には無駄な努力のように思えてならなかった。

溶液相から成長させたひげ結晶の成長機構については 2 編の発表があり いずれも日本からの発表であった。早大の上田は KH_2PO_4 NaNO_2 triglycine sulfate ロッシェル塩などのひげ結晶の形態や組織 (ことにねじれ) の観察結果を報告した。七里・加藤らによる NaCl KCl などのひげ結晶を種子としてつかった結晶成長の実験は 格子欠陥が結晶成長に果たす役割の重要性を明白に示すとともに ひげ結晶自身の特性についても多くの暗示を与える興味深いものであった。

一方高分子の結晶成長機構に関する発表は 4 編もあり関心の深さを示している。Hoffman は高分子の成長速度と新しい成長層の 2 次元核の形成速度との関係について理論的な検討をおこない Polyethylene Polychlorotri-fluoroethylene (PCTFE) Polybutene などについてえられた実測値との対比をおこなった。Pennings の発表は 流体力学的な場の下で成長させた高分子の結晶形態 条線の発達などについての研究で Khoury et al の発表は 過冷却度の高い条件下で成長させた P4MP や PCTFE などが湾曲結晶をとる機構についての議論である。一方 Nardini et al の研究は 稀薄溶液からの高分子の球晶および単結晶の成長は核形成速度の相違によってきめられるという現在広くうけいれられている理論を検討するために行った実験で 成長速度の温度依存性の係数を球晶と単結晶の両方の場合について測定している。

結晶成長の速度と過飽和度の関係を厳密に調べることは 気相成長の場合にも数例の発表がみられるようにきわめて重要なテーマである。この種の研究には NaCl KCl 明ばんなどのごくありふれたかつ性質のよくわかっている結晶がつかわれる。それは一方で試料や溶液の純度を徹底的に調べた上で成長速度の検討をおこなうゆき方と この点での配慮には余り神経質にならず ごく低い過飽和度領域までの過飽和度を厳密にコントロールしかつ成長速度の測定も厳密におこなうことに重点をおくゆき方がある。このセッションにはこの両方の性質の論文が発表された。後者を代表する発表にオランダの Bennema による実験があげられる。彼は特製の育成器をつくり 過飽和度を非常に厳密にコントロールした上で 低過飽和 低成長速度での R (成長速度) と

σ (過飽和度) の関係を測定した。その結果 低過飽和領域では R は σ^2 に比例し 高過飽和領域では R は σ に比例するという結果をえている。この結果を満足に説明するには 溶液相からの成長でも Burton Cabrera Frank の表面拡散モデルをつかわねばならないというのが彼の結論である。このように厳密な測定ではないが顕微鏡下で NaCl の種子上に NaCl を成長させてそのプロセスを追跡した研究 NaCl の劈開をつくって 劈開片の一方上に成長をおこない 他方の劈開面上にみられるフレッシュな劈開面構造 (劈開した両方の面は鏡面の関係にある表面構造をもっている) との比較から 劈開面上に露呈した転位や粒界などの格子欠陥と成長層の出発点との関係について調べた研究も発表された。

有名なデンマークの Nielson の発表は BaSO_4 BaCrO_4 BaMoO_4 BaWO_4 などの過飽和溶液中での核発生についての研究である。結晶の成長は 核形成と成長の 2 段階にわけられる。成長段階のメカニズムについては理論・実験ともに数多くの研究があり かなりの程度まで理解が深まっているが 最初の段階の核発生についてはわかっていないことの方が多い。理論・実験とも研究が著しくおくれしており 神話の時代という状態である。Nielson の発表は ICGG の発表中でも数少ない核形成に関する研究成果の 1 つである。彼の測定は cm^3 あたりの核の数 N 核の半減期 t および過飽和度 a/a_0 (a_0 はそれぞれ結晶および溶液中の活性度) についてなされ $\log N$ と $\log t$ を $[\log(a/a_0)]^{-2}$ に対してプロットすると直線関係がえられる。さらにこれから結晶と溶液間の界面張力をえている。

溶液相からの新しい結晶育成法に関する発表も 3 編あった。1 つは MO 酸化物の電解液からの成長に関する研究 第 2 は方解石をアンモニウム炭酸塩と Ca 塩化物の反応で成長させる方法 第 3 は明ばんと $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の結晶の成長および溶解に与える磁場の影響に関する MIT グループの研究である。この場合磁場は余り大きな影響を与えない。

メルトからの成長のセッションでは発表された論文数が 38 編に達し各セッション中もっとも多い。さらに Morphological Stability Segregation and Convection Surfaces などのセッションで発表された論文の多くはメルトからの結晶成長に関するものであるから これらをふくむとメルトからの成長に関する関心が いかにかに深いかがよくわかる。これは 金属学の分野だけでなく半導体工学の分野でも もっとも広くつかわれている単

結晶育成法の多くが Chochralski 法 floating-zone 法 Stockberger 法 引上げ法 ベルヌイ法等々メルトからの結晶育成法であり これらの方法がサイズの大きい均質な単結晶をつくるのに気相や溶液相からの育成法よりも有効であるからであろう。また 結晶成長機構の点からみても メルトからの成長機構に理論・実験ともよく理解されていない問題点が多く残されているためでもある。ところで メルトからの成長機構に関する発表が主として他のセッションで発表されたので このセッションでは育成法や新しい物質の育成などに関する発表が中心となっており この種の論文数は22編に達した。

メルトから成長させた結晶の品質の上で重要なことは転位の密度であるから これらの発表のほとんどで つくった結晶中の転位密度が主としてエッチ・ピット法を用いて調べられている。さらに 転位をまったくあるいはほとんど含まない完全に近い結晶をつくるということも 転位密度をいかにコントロールすることができるかを知る上でも また理想結晶の物性を知る上でも非常に重要な問題点である。意識的に完全結晶をつくることを主目的とした論文も3編発表されている。核形成液-固相間の温度勾配 液-固相間の境界面の形態など 理論ないし成長機構を明らかにすることを直接の目的とした実験的研究も12編の発表があった。

単結晶育成法の装置の改良を中心トピックとした論文には 径15cm 重さ15kg に達する PbF_2 CdF_2 などの弗化物の大形単結晶をつくるための Stockberger 法の大形炉のデザイン ルビー・サファイアなどの製造に最も広くつかわれているベルヌイ法のオートメーション化太陽炉をセミ・オートメ化してルチルの結晶を育成する方法 Zone refining テクニックの装置中加熱・冷却装置の改良をおこなった発表 UO_2 単結晶育成のための float-zone 法の改良などがある。また 液-固相間の熱の流れ方を中心として各種の育成法を検討した論文も発表された。

新しい物質ないしは従来よりも良質あるいは大形の結晶をえたという発表には 次のようなものがあった。
方法別にまとめてみることにしよう。

Czochralski 法によるものに 径5~8インチ 長さ9インチに達するルビーの大形結晶の育成(転位密度 $10^3/cm^2$ と低く主としてレーザー用) 光学的な性質をもつ $LaAlO_3$ の育成(カラー・センターのコントロールと双晶の除去に特別の注意が払われている) $LiNbO_3$ の育成(ferro electric 分域の除去に注意) 六方晶系の Se の単結晶の育成(とくに不純物についての検討 および他の

方法との比較がおこなわれている) があげられよう

プラズマ・トーチを利用したベルヌイ法で育成した結晶に関する研究では Al_2O_3 の育成(転位密度は通常のベルヌイ法でえた結晶と等しい $10^5\sim 16^6/cm^2$) 同様プラズマを利用した float-zone 法で Al_2O_3 などの酸化物結晶の育成があげられる。Bridgman型高周波炉を改良して酸素分圧下で Mg-Zn-ferrite の単結晶の育成を行なった研究 Stockberger 法の改良によって フッ素金雲母のブック型良質結晶の育成に成功した研究の2編はいずれも日本からの発表である。遷移金属の水酸化物の単結晶育成にはじめて成功した CeH_2 に関する研究 各種の方法で育成した β -SiC の形態や大きさに対する育成時間温度 温度勾配 メルトの組成 炉の組成などの影響についての研究。electron-zone メルト法による高融点金属単結晶の育成などの発表もあった。この他に共融メルトからの固化に関する発表が5編あったが これらのおもな関心が境界面の形態におかれているので 成長機構の項でまとめて紹介することにしたい。

無転位結晶の育成 あるいは結晶の純化に特別の注意を払った研究には次のような発表があった。まず スイスの Steinemann and Zimmerli は Czochralski 法により GaAs の完全無転位結晶の育成に成功したと発表している。実験条件として特別の注意を払った点は

- メルト組成を極端に厳密にコントロールする
- 温度勾配をごく小さくする
- 液-固間の熱流を一定に軸に一致させる
- 種子とメルトの間に薄いネックをおく

などである。エッチ・ピット法 X線法でチェックすると ネックから結晶表面まで転位は完全に消えているという。同様真空中で成長させた GaAs の薄膜結晶の完全度の向上に関する研究 高融点酸化物の成長と完全度に関する発表もあった。また 塩化物 弗化物の純化法の向上に関する研究として KCl に関するもの2編 放射性同位元素 Li^7 と Li^6 の比率が一定になるように LiF 単結晶を育成する方法に関する発表もあった。

メルトからの結晶成長機構に関する研究には 核形成の問題 液-固間の熱の流れと境界面の形態に関する問題 双晶形成の問題 共融メルトからの固化にあたっての境界面の形態に関する研究などが問題点としてある。核形成に関する発表には Fe のメルト中で脱酸が起こるプロセスでの核形成で 臨界核の大きさが分子サイズでかつ核がメルト中で一様に起こることを示した論文と ポリエチレンの液滴をつかった実験とがある。後者で

は数百ミクロンの大きさのポリエチレンの液滴を顕微鏡の加熱載物台におき高温から結晶化温度まで急冷しながら観察し結晶化温度に到達するまでの間に固化しないで残っている部分の液滴が固化するのに要する時間 τ の $1/2$ を測定し核形成速度のコンスタント I (核の数/cm³/sec⁻¹)の温度依存性を解析しこれらから結晶の表面自由エネルギーをえている。またメルトが固化する際の酸素などの揮発性成分の気泡の形成機構についてAgや氷について調べた発表もおこなわれた。アンラセン結晶中の亜粒界や格子欠陥がチャージキャリアをつかまえる場所となりその寿命を変えるという研究もある。また双晶に関する研究が3編ある。1つはAl₂O₃中の機械的雙晶と加えた力の関係 雙晶発生とCr³⁺の含量などに関する研究であり第2はSiの(111)雙晶の凹入角における優先的結晶成長を利用したリボン状結晶の育成での新しいタイプの成長についての報告第3はこの種リボン結晶の幅厚さを規定するファクターについての研究である。

共融メルトの固化に際してとる境界面の形態に関する発表は都合7編ある。一方向的に固化した共融混合物の微構造一般について扱った理論的研究同じくメルト中の濃度や温度勾配の寄与を考慮に入れて2元系合金の固化プロセスを微分式に表現しこれとAl-Fe合金についての実験結果を比較した論文Fe-C Ni-C Fe-C-Si合金の境界面の形態(ラメラ構造からノデュラ構造まで)と固化速度の関係についての実験的研究 Ta-Ta₂C Nb-Nb₂Cの共融メルトの微構造(炭化物の針状晶と薄板状晶とが平行にマトリックス中に存在)の形態と構造的相互関係およびそれらの引張り強度についての研究 GaSb InSb GaAs InAsなどをマトリックスとしMg V Cr Mo等を含む化合物がこの中にちらばって存在する共融混合物の微構造に関する研究 Hunt-Jacksonの共融物の微構造の分類によるとBiの共融物は不規則ないし複雑に規則的な構造をもたねばならないが実際にBi-Ag B-Zn 共融について実験した結果ではラメラ構造をもっておりその理由について議論した論文などの発表があった。ほとんどの論文が共融メルトの微構造(あるいは境界面の形態)とメルトの組成 温度勾配成長速度 過冷度度などの成長条件との関係を追跡していることに注目すべきである。共融メルトの微構造にはラメラ 細胞 ノデュラ デンドリティック液滴状と様々の構造が知られておりこれと成長条件との関係についての理論的研究も進められているが現在なお多くの未解決の問題をふくんでいるのであろう。一方この種の研究は硫化鉱物など天然の鉱物の場合にも役立つ

ことができるはずである。

水熱法および高压下での結晶成長のセッションでは予定された9論文中2論文がキャンセルされた。水熱法で合成された新しい結晶としてK(Ta, Nb)O₃の合成およびK₂O-Nb₂O₅とK₂O-Ta₂O₅の相図に関する報告Y₃Al₅O₁₂(イットリウム・アルミナざくろ石)の合成の報告がある。成長条件と結晶の形態や成長機構を論じたものにCaCO₃ CdCO₃ CoCO₃ MnCO₃ FeCO₃ MgCO₃などの炭酸塩鉱物(イオン性溶液より)Al-Zn-稀土類などの珪酸塩鉱物(複雑な化合物をふくむ溶液より)の成長条件(温度・圧力・濃度など)の範囲 形態の特徴などをまとめた論文水熱法によりTiO₂ GeO₂ SnO₂などの5mm径に達する単結晶育成に成功しその形態と過飽和度との関係を調べHartmanの理論から予測した平衡形をもとにして形態を論じた論文などがあげられる。これらは水熱法により育成した結晶に関するものであるが高压下の成長に関するものでは結晶成長のパラメータの1つとしての高压の意義を一般的に論じた発表 ZnSの高压炉中での成長 ボロンの燐化物 Phosphide の高压下での合成 およびG.E.社よりのダイヤモンド合成の発表があった。G.E.社の発表は主としてNi-C系の相図の確立に関するものでこれはダイヤモンドとグラファイトの核形成と結晶成長に関する基礎をなしている。なおG.E.社の発表によればくりかえして成長をおこなわせることにより3カラット・サイズの人工ダイヤモンド合成に成功しているそうである。もつともこれらはまだ隙間の多いがさがさの結晶である。しかし彼らの言によれば1~2カラット・サイズのものはずでに実用に供しうるまで良質のものになっているという発表であった。

フラックス法とはPbO BaO V₂O₅ Bi₂O₃ PbF₂ ZnF₂ KF KCl B₂O₃など各種の無機塩を溶媒として使いこの中に希望する成分を溶け込ませ高温で溶融して後温度差法あるいは揮発法によって溶質成分を結晶化する方法である。

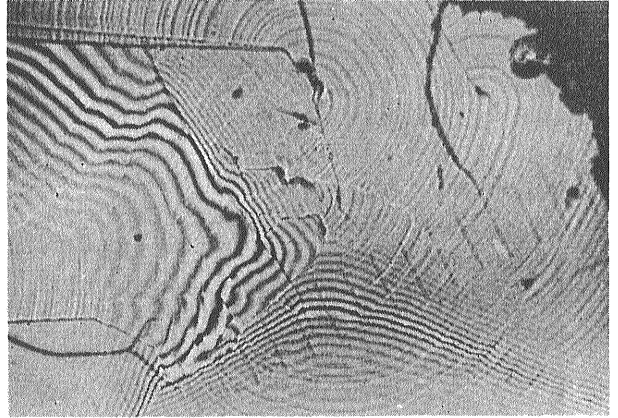
この方法によるとAl₂O₃ Fe₂O₃ BaTiO₃ Y₃Fe₅O₁₂ ZnS ZnOなど各種の化合物の比較的大形の単結晶を育成することができるのでことに半導体や磁性体工学の分野で最近広くつかわれてきている方法である。この方法でつくった結晶でわれわれに身近なものとしてはたとえば人工エメラルドのような宝石やイットリウム・鉄・ざくろ石のような磁性体などがあげられよう。

さてフラックス成長のセッションでは18編(うち1編

キャンセル)が発表された。このうち装置や方法の改良に関するもの3編 育成を主としたもの9編 成長機構や結晶形態を中心とした論文が5編である。また興味深いことは18編中ざくろ石に関するものが5編もあった点で 磁性体工学の分野でざくろ石に関する関心が依然として深いことを示している。

方法の改良に関する論文で最も注目をひいたのは ドイツのフィリップス社の Scholz and Kluckow による逆温度勾配法である。通常のフラックス法では温度勾配が一定でそのため核が多くできて結晶の育ちがよくない。そこで系を回転させ核発生を中心の1点に止め 成長がここのみでおこなわれるようにして 大形の単結晶育成に成功したのがこの方法である。径数 cm に達するコランダムや赤鉄鉱の単結晶の育成に成功している。ペンシルベニア州立大の Roy は溶媒フラックスの高温における蒸発を利用して 溶質結晶の化学組成をコントロールする方法を発表した。従来のフラックス法は温度による溶解度変化の性質を利用したもので その利用は種々の限界があったが Roy の方法ではこの欠点を除いたという。彼の方法で使ったフラックスは $(\text{Na}\cdot\text{K})_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ が主で $1500\sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲で成功している。この他にも酸素圧 $15\text{kg}/\text{cm}^2$ のところで YIG の結晶を成長させ 酸素圧によって核発生の数を抑えて大形の結晶育成に成功したという報告もある。合成法を中心とした論文には 次のような結晶についてのものがあつた。K(Ta, Nb)O₃ イットリウム・アルミニウムざくろ石 (YAG) およびイットリウム・鉄ざくろ石 (YIG) 稀土・アルミナざくろ石 スピネル (MgV_2O_4) 銅のフェライト (Ba, Pb)TiO₃ カルシウム・モリブデン酸塩 ($\text{BaMgAl}_6\text{O}_{17}$) Cr Fe₂O₃ Cr₂O₃ Al₂O₃ などの酸化物。

フラックス法で成長させた結晶の成長機構を主題とした論文には 筆者自身の発表がある。これはこの方法で育成した多種類の結晶の表面構造を調べた結果 いずれの結晶上にもなんらかの形の渦巻成長層が観察されることから フラックスによる結晶も渦巻成長機構によると結論した論文で この他にも同種結晶について溶液相 気相から成長した場合との相違について比較検討をおこなったものである。フラックスからの成長条件と結晶の形態や完全度に関する研究には4編の発表があつた。コランダムの結晶をエッチ・ピット法や Lang 法で調べ 底面に平行な双晶が著しく発達していること 双晶による凹入角効果が成長を促進していることを示しさらに不純物吸着の晶相におよぼす影響を実証的に示したイギリスの Wallace et al の研究はとくに好感をもつ

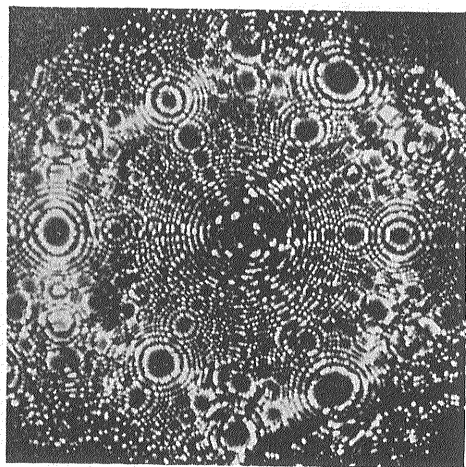


フラックス法で成長させたエメラルドの (0001) 面上の渦巻成長丘
約×100 (干渉写真)

て迎えられた。YAG 結晶中の包有物についての研究 $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ (YIG に Ga をふくむざくろ石) とメルトの間での Ga の分配係数に関する研究 YAG に対する稀土類の分配係数に関する研究も発表された。

エピタキシャル成長のセッションでは9編の論文が発表されている。エピタキシャル成長とは異種類の微結晶が基体結晶の結晶面上に一定の結晶学的方位をもって成長する現象で たいへん古い研究史をもっている。鉱物の分野でも たとえば赤鉄鉱上のルチルのエピタキシャル成長の例のようにむかしから注目されていた現象で 2つの結晶種間の格子常数の近似などに説明を求めていた。このような古典的な問題が最近になつてもなお注目されているのにはいくつかの理由がある。1つは エピタキシャル成長の研究が進むほど 昔のままの説明では理解できない現象があらわれてきたり むかし考えていたエピタキシャルを起す条件の外にはみだす結晶間で エピタキシャルが起ることがわかってきたりして 問題がなお十分に解決しきれていないことが明らかになつたためである。また 薄膜の研究の進展や 半導体工学での p-nジャンクションの例にみられるように エピタキシャル成長を実際に工学的な面で利用される見込があつてきたことも 研究を促進させている原因であらう。

エピタキシャル成長のセッションで発表された論文のほとんどは多かれ少なかれ成長機構について議論しており 単純な成長法のみを記述した論文は少ない。いろいろな種類の基体結晶とエピタキシャル成長させた結晶とが報告されている。たとえばイギリスの砂糖の結晶成長の研究でよい成果をあげている Dunningらはウンモを基体結晶として使い その劈開面上に沃化アンモニウム (NH_4) のエピタキシャル成長を行なわせ その核形成から結



Ptの(111)面のイオン顕微鏡写真 $10^{12}/\text{cm}^2$ の密度の転位が存在する (Müller 1962)

晶成長までのプロセスをしらべている。その結果によると劈開ステップから離れた平らな表面上でまず核発生が起こり成長層がゆっくりと2次元的にひろがってゆき劈開ステップ上の特定点に到達するとここを中心として急速な成長が開始されピラミット状の成長丘がつくられる。最初の成長層は転位を媒介としない成長で完全結晶でありこれが劈開ステップにあるラセン転位に到達して渦巻成長による急速な成長が起こるのであろうと考えられる。NaCl上のFeのエピタキシー成長を研究したFordのShinozaki and Satoの研究によるとNaClをまず水蒸気に短時間さらした上でFeのエピタキシー成長を起こさせるとFeの良質単結晶薄膜ができる。その関係を追跡した結果水蒸気によるコンタミネーションがFeの核の密度を増加しFeの結晶方法は核形成初期に決定されるという。この他ルチル(TiO_2)の(001)面 Al_2O_3 や Fe_2O_3 の(0001)面上に CrO_3 を分解させて CrO_2 の結晶をエピタキシャルに成長させその過程をしらべた研究GaAsのA(111)とB(111)面(GaAsの結晶は極性結晶であるので一方の(111)がGaのみで構成され他方はAsのみでできているのでA B両面は異なった性質をもっている)上にGaAsの薄膜を気相成長させ成長条件との関連でA B両面上での薄膜の形態的特徴をしらべた研究CdSやGaAsなどの極性結晶上にCdTe CdSの準安定相のエピタキシー成長をおこさせ安定相のエピタキシー成長は2次元核形成により準安定相のそれはラセン転位を媒介した成長によっておこなわれると推論した論文氷晶上の表面上に巨大分子をもつ高分子結晶のエピタキシー成長に成功したことを報告した論文などの発表があった。また Al_2O_3 上に $\beta\text{-SiC}$ の薄膜のエピタキシー成長を起こさせその起こる範囲を調べた研究Geの単結晶上のCdSのエピタキ

シー成長を調べた研究の発表もなされている。

以上の発表のほか最後の晩にパネル・セッションがもたれた。といってもこれは特定のトピックをテーマとした討論会ではなく口頭発表の認められなかった論文のうち数篇をえらんで発表させたもので余り意気あがったセッションではなかった。この種の論文の要約もまたアブストラクト集の付録として集録されていた。

口頭発表の他に1晩シネマ・セッションがもたれ結晶成長に関連して研究者自身が撮影した16mm映画6編が上映された。6編中4編がBell Telephoneの研究所で作製されたもので同研究所の結晶成長研究に対する熱のいれ方がうかがえる。実際私企業の研究所で結晶成長研究にもっとも力を入れかつ長い研究の歴史をもっている点でBell Telephoneの右にでるものはない。全世界的にみてもソ連の結晶学研究所と12を争うほどであろう。それだからこそ最近の結晶成長機構の研究でのヒットとみなされているひげ結晶のV-L-S機構のような考えが生まれてくるのであろう。この機構によるSiのひげ結晶の成長を撮影した顕微鏡映画が同研究所のWagnerからだされ深い感銘を呼んだ。V.L.S.機構についてはすでに先に概要を述べてある(31頁参照)とおりであるが実際に基体のSi結晶上においたAuの滴からAuをもちあげるようにしてSiのひげ結晶がにょきにょきと伸びてゆく様子を目のあたりにみせられる印象は強烈である。途中でひげ結晶がおれまがることもあるしまた温度条件が少しかわるとAuの滴から多数の新しいより細いひげ結晶が新たに生えしかもそれぞれの細いひげ結晶はすべて頭にAuの微細な滴をかぶりながらのびてゆくのである。これらの成長がV-L-S機構でおこなわれることを文句なしに明示している。この機構の発見のもう1つの意義はこれによってはじめて希望する場所に希望通りの太さのひげ結晶をつくることのできるようになった点でひげ結晶は従来は手前勝手にできるものであって自由にコントロールして育成することは不可能であったのである。

Bell Telephone 研究所から提出された他の3編の映画はいずれもメルトからの成長に関するものである。1つは透明な有機化合物をメルトから成長させ液-固境界面の形態の変化をメルトの組成や成長条件の変化との関係で示したもので第2は同種の透明な結晶をつかって共融メルトの固化に際しての境界面の形態ないしは微構造の変化を追跡した映画であり第3はメルトの固化に際してのデンドライト構造の形成過程を示した映画

である。これらの Bell Telephone からの発表以外に九大の応用化学教室から出されたものと アメリカの N. B. S. から出されたものの2編がある。前者は硝酸アンモンの多形IV型とII型間の相転移の状況を偏光顕微鏡を用いて加熱載物台上で追跡したものでバックグラウンド・ミュージック 解説ともにきめ細かくつくられ芸術作品ですらあった。観察結果だけを映した他の無声映画に比べて日本人のきめの細かさをだした映画であったといえよう。N. B. S. から提出されたのはメルト中での対流およびそれに与える磁場の影響を示したもので赤熱したメルトが対流を起こしている様子は結晶成長の映画をみているというよりはまるでハワイ火山の火口中のマグマをのぞきこんでいるような感じであった。火山学者がみたら興味を感じたことであろう。

ずいぶん長くなってしまったが以上が ICCG で発表された論文の概要である。はじめて開かれた大規模

な結晶成長に関する国際会議であったので理論から育成法まできわめてもりだくさんであり 焦点が定まらないきらいがあり また600人をこす参加者といくつかの平行したセッションのおかげで ACC のようなまとまった会議とはならなかったが結晶成長の研究で目下どこに関心がおかれているかを知る上では 有意義な会議であったといえよう。冗長になる危険をおかしながらも一応発表された全論文の内容を上で紹介してきたのは現在の研究上の問題点を知っていただきたいと思ったからである。これらの問題点や現在の理解の程度はあるいは地学の分野では直接役に立つということはないかもしれない。しかし地球上の岩石や鉱床のほとんどが無機物の結晶で構成されていることを考えれば 固体物理 金属 半導体工学などの分野でおこなわれた結晶成長の研究の成果が 将来われわれの研究にとっても非常に役に立ってくるであろう。

(筆者は技術部地球化学課)

(23頁からつづく)

早良-佐賀花崗岩 早良花崗岩は塊状粗粒の黒雲母花崗岩である。ペグマタイトやアプライト脈もある。副成分鉱物として黄色のモナズ石を含む。佐賀花崗岩にも黄色モナズ石が含まれるので広義の早良として一括される。早良花崗岩のモナズ石について鉛-α法による年数決定は唐木田博士ら(1961)により行なわれ9000および9400万年とされ白亜紀後期となる。柴田秀賢教授らの化学組成からみると真崎 早良型は広島花崗岩と共に山陽岩石区に属している。

上記の新期花崗岩類は中国底盤をなした花崗岩質岩漿が地下の浅いところに上昇してきて貫入し固結した順序ならびに様式を代表していると見ることができる。

古期とみなされるものは新期花崗岩類の活動に先行したものであろうが白亜紀前期のものかさらにそれより古いものか未だ解決を見ていない。しかし三疊紀頃と見る説が圧倒的であったが最近において種々の年代測定が行なわれるにつれて白亜紀中葉ないし前期とみる説が有力となってきた。第14表に最近の資料による北九州花崗岩類のM代測定値を示す。

K-Ar法による測定値はいずれも9000万年前後を示してさきにのべた貫入順序通りの値が示されていない。その理由として考えられることはこれらの諸岩類の貫入関係が岩体の冷却した時期と一致しなかったと見るべきかも知れない。

糸島岩体は類似する岩石の礫が日奈久層以降の地層に含まれる。Pb-α法による測定値さえ1.1億年と算出され日奈久層より若くなる。この矛盾とは反対に北崎岩体は下関亜層群に貫入するにもかかわらずK-Ar法による値は矛盾を示さないがPb-α法による値は1.15

億年を示し日奈久層の頃に鉱物が生成したことを意味することになる。これらの数字に魔術の種がかくされているのであろうがその説明は今後の問題である。

これらの深成岩類は最も新しいものでも北九州の古第三系によって覆われるので始新-漸新世よりは古い。

筆者は日本の白亜系について幾つかの地域ごとに古いものから順次に新しいものについて説明した。しかしこれだけでは白亜紀の出来事をのべたことにはならない。日本の中生界のうちジュラ紀後期から白亜紀をへて古第三紀にわたって激しい地殻変動の時期であった。とくに白亜紀では地殻変動をのべなくては地層の堆積火山活動深成活動の本当の意味が理解できないであろう。次章でこれらをまとめて見よう。

文 献

- 松本達郎ほか(1953): The Cretaceous system in the Japanese Islands.
 - 藤本治義ほか(1957): 日本の中生界—とくに火成活動 堆積・地質構造ならびにそれらの関係—総合研究「日本の後期中生界の研究」連絡紙 第5号(謄写版)
 - 藤本治義ほか(1958): 日本の中生界—とくに異なる地区間の対比と地史の比較—同上 第7号(特大号)(謄写版)
- 他に多数の論文から引用したがすべて省略した。

(筆者は地質部 地質第2課長)

地質ニュース 152 日本列島の生い立ちをさぐる④—2

正 誤 表

頁	列	行目	正	誤
56頁	83	最上段	<i>Osmunda asuwensis</i> MATSUO	<i>Metasequoia cf. glyptostroboides</i>
〃	〃	〃	<i>Metasequoia cf. glyptostroboides</i> HU et CHENG	<i>Osmunda asuwaensis</i> MATSUO
〃	〃	右側中段	ハスの葉 <i>Nelumbo orientalis</i> MATSUO	ハスの葉 <i>Osmunda Asuwaensis</i> MATSUO