

# NH<sub>4</sub>Cl 樹枝状結晶における先端分岐成長の その場観察\*

九州大学 教養部 本 庄 春 雄

(1989年5月 受付)

## 1. はじめに

過飽和の NH<sub>4</sub>Cl 水溶液から成長する結晶形態は過飽和度 ( $\Delta C$ ) の変化に対して多様に変化する。ここで  $\Delta C = (C_\infty - C_s) / C_s$  と定義し、 $C_s$  はある一定温度における飽和濃度、 $C_\infty$  は水溶液の濃度である。過飽和度が大きくなり成長速度が  $\mu\text{m}/\text{sec}$  のオーダーになると、成長形態は主幹に対して側枝が成長する樹枝状結晶となる。ここでいう樹枝状結晶は通常の氷結晶などでみられるように結晶先端が原子オーダーで滑らかなファセットをもたず、先端は原子オーダーで荒れている。いわゆるラフニングが完了した過飽和度領域の議論で、先端は巨視的には安定な放物界面である。NH<sub>4</sub>Cl 結晶は 4 回対称性をもち、樹枝状結晶が成長する過飽和度領域において結晶先端の成長方向は  $\Delta C$  とともに  $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$  と変化する。この変化は結晶面の表面張力の強さと  $\Delta C$  に起因するケミカルポテンシャルの大きさとの関係によると思われる。マクロモルフォロジーとしての樹枝状成長形態はこれらの変化に対して次のように変わる。まず、 $\langle 100 \rangle$  成長では先端が  $\langle 100 \rangle$  方向に成長し、側枝はこの主幹に対して直角の方向に成長する。 $\langle 110 \rangle$  成長では先端は  $\langle 110 \rangle$  方向に成長し、側枝は主幹に対して 45 度方向の  $\langle 100 \rangle$  方向となり、 $\langle 111 \rangle$  成長では先端が  $\langle 111 \rangle$  方向に成長する。これらの成長形態における  $\Delta C$  と先端速度  $V$  の関係は、一本の主幹に着目して Chan et al. (1976) が報告している。概略図を Fig. 1 に示す。いま、我々が注目するのは  $\langle 100 \rangle$  成長から  $\langle 110 \rangle$  成長に変化する  $\Delta C$  の範囲の tip-splitting (TS) 成長様式といわれている部分である。この部分は  $\langle 100 \rangle$  成長と  $\langle 110 \rangle$  成長が

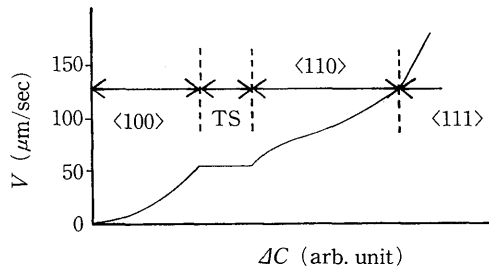


Fig. 1. NH<sub>4</sub>Cl 樹枝状結晶の過飽和度  $\Delta C$  と先端速度  $V$  の関係 (Chan et al. (1976) 参照).

\* 本稿は、統計数理研究所 共同研究 (63-共会-51) における発表に基づくものである。

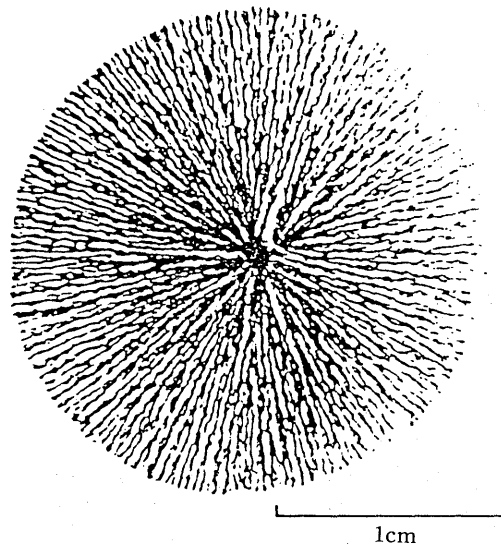


Fig. 2. 亜鉛の電界析出における dense-radial 形態 (Grier et al. (1987) 参照).

混在する領域であり、複雑な成長形態を行なう。

一方、亜鉛の電界析出実験で印加電圧と濃度の相図で Grier et al. (1987) が DLA (diffusion-limited aggregation; 拡散律速凝集) と樹枝状結晶形態との中間に dense-radial 形態があることを報告している (Fig. 2)。この形態は成長方向の異方性をもたない DLA と、成長方向の異方性が明確に現れる樹枝状結晶との中間にあるため、成長方向の異方性が弱い場合に観察される形態と考えられる。このことを踏まえると、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液からの成長でも TS 領域では  $\langle 100 \rangle$  と  $\langle 110 \rangle$  方向が混在し、パターン全体の主な成長方向が不明確になっていることから、ある種の TS 形態が dense-radial 形態と対応がつかうのではないかと予想される。

以上の観点から、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液からの樹枝状結晶成長形態における TS 成長様式を調べた。実験段階としては、いまのところ初歩的な段階で、観察だけに頼る定性的な議論を行なう。

## 2. 実験装置

実験装置を Fig. 3 に示す。一本の主幹の成長形態だけに着目せずマクロな形態を調べるた

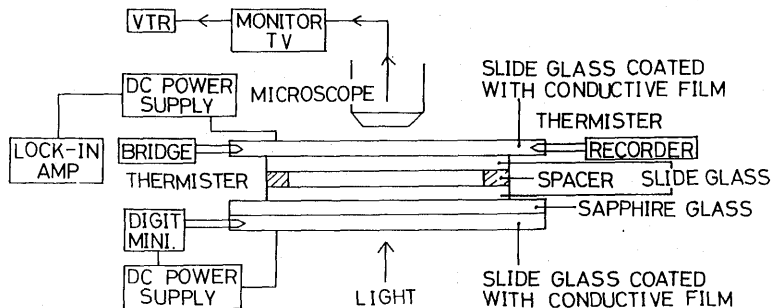


Fig. 3. 実験装置。成長の様子は顕微鏡とカメラを通してビデオテープレコーダーに収録される。

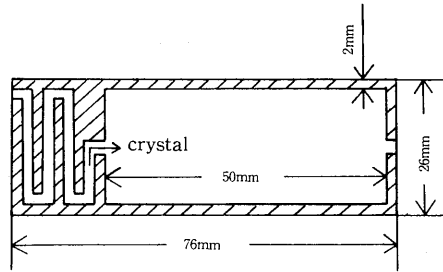


Fig. 4. 結晶成長セルの概略図. 結晶は曲がりくねった準備領域から広い測定領域へと成長する.

め、成長セル内は spacer の厚さが 0.1 mm の 2 次元的な薄い空間である (26 mm × 76 mm × 0.1 mm). 水溶液からの成長では温度を一定にして濃度を変えるのが通例であるが、実験のやり易さから一定の濃度で温度を変えることにより過飽和度を変えている。温度制御は  $\pm 0.01^\circ\text{C}$  である。NH<sub>4</sub>Cl 水溶液をまず最初に過飽和状態にしておき、結晶をセルの端から準備領域において一本だけ成長させ、ある距離だけ成長すると測定領域に入るようにしてある (Fig. 4); また、主幹の成長方向がセルの水平面の方向であっても側枝の成長方向がセルの水平方向に平行 (垂直) でない場合があるが、このような成長形態は準備領域の成長を観察して除外する。成長している様子は顕微鏡と TV カメラを通して VTR に収録される。

### 3. 実験結果

まず最初に、この装置で観察される典型的な NH<sub>4</sub>Cl 樹枝状結晶のテレビ画面からの写真を Fig. 5 ( $V = 75 \mu\text{m}/\text{sec}$ ) に示す。側枝は主幹に対して直角方向に成長している。次に過飽和度を大きくして TS 成長をしている様子のテレビ画面からの写真を Figs. 6 (a)–(d) に示す。これは測定領域に入った直後からの連続した写真である。主幹が 2 本から次第に増えていくのがわかる。Fig. 6 (a) の先端は蛇行している。さらに過飽和度を大きくした場合の成長様式の同

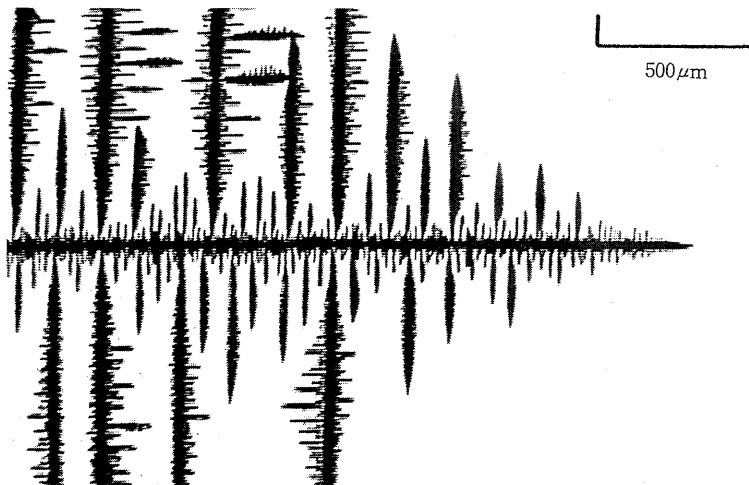


Fig. 5. 典型的な NH<sub>4</sub>Cl 樹枝状結晶のテレビ画面からの写真.

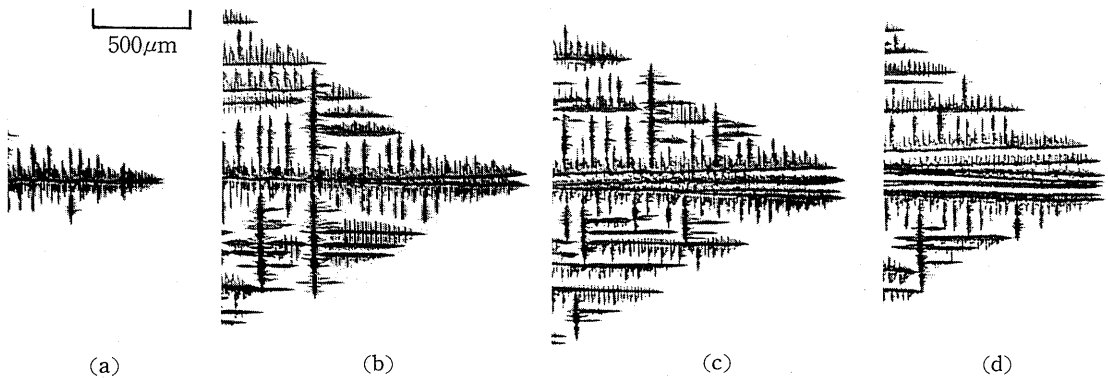


Fig. 6.  $\Delta C$  が比較的小さい場合で、先端分岐を繰り返しながら成長する  $\text{NH}_4\text{Cl}$  樹枝状結晶のテレビ画面からの写真。

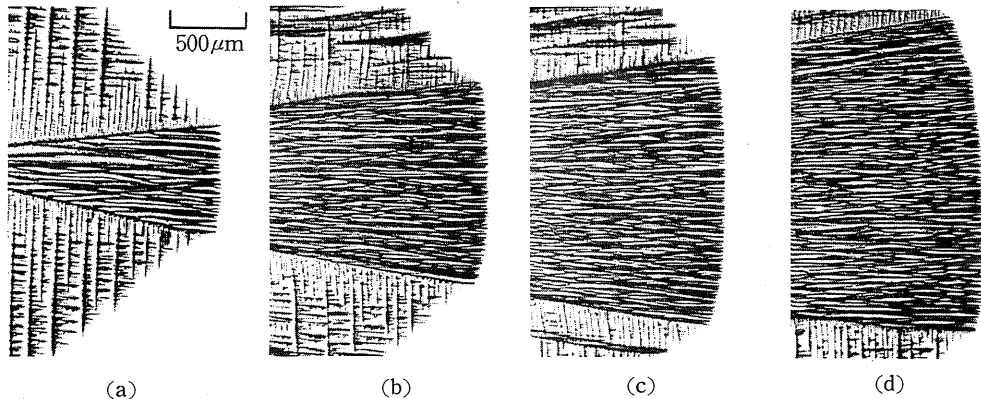


Fig. 7.  $\Delta C$  が大きい場合で、先端分岐を繰り返しながら TS 領域を広げる  $\text{NH}_4\text{Cl}$  樹枝状結晶のテレビ画面からの写真。

様の連続写真を Figs. 7 (a)–(d) に示す。この成長形態の特徴は、TS 成長する領域が一定の広がりをもって(この場合は、 $10.9 \pm 0.5$  度)拡大することと、数多くの主幹が増え続けているにもかかわらず主幹の集団の先端の包絡線が安定であることである。

#### 4. 考 察

まず最初に、Fig. 5 より主幹の太さは数  $\mu\text{m}$  であり、一方、spacer の厚さ  $d$  は  $0.1 \text{ mm}$  (主幹の太さの数 10 倍) であるから直感的にはこの成長系は 3 次元系と考えられる。拡散長  $l$  は  $l = 2D/V = 2 \times 2.6 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{sec}) / 75 (\mu\text{m}/\text{sec}) = 70 \mu\text{m}$  であり、Dougherty et al. (1987) が議論したように、 $d > 0.06 l$  ならば先端曲率や第一側枝は spacer の厚さに影響されない。いまの場合、 $0.06 l = 4.2 \mu\text{m} \ll d$  であるから、この成長系はほとんど 3 次元的であると見なしてよい。上下方向にも側枝は成長している。しかし、複数の主幹が上下に重なって同時に成長することはない。3 次元自由空間で成長している一つの樹枝状結晶を上下方向に  $0.1 \text{ mm}$  の厚さで切って観察したものと解釈される。ちなみに、Peclet 数  $p$  は  $V\rho/2D \sim 0.01$  である。ここで、 $\rho$  は先端曲率半径で、いまの場合、 $1 \mu\text{m}$  とした。

Figs. 6 (a)–(d) は複雑な TS 成長を経て主幹の数が増えていく様子である。〈110〉側枝は主幹の成長方向によってはセルの上下方向にも成長する場合があるが、この写真はそのような例ではなく、総じて、水平方向に〈110〉側枝が成長する例である。Fig. 6 (a) の初めの部分で成長が蛇行して見えるのは、TS 成長した後で2本の主幹の一方の成長が止まるが、総じて、ある期間は右が残り次の期間は左が残るためであると考えられる。実際には非常に複雑な TS 成長を行なっているわけで、より詳しい観察や拡散場の測定が必要となる。これは推測の域をでないが、仮に右側の主幹が残ったとすると、周囲の拡散場はこの主幹に集中するように変更されるため(緩和時間がある)、成長方向からみてこの主幹の左側に濃度の集中が生じる。この濃度集中が原因となり、何回か右側が残るような小規模な TS をした後(だいたい緩和時間後)で拡散場が修正され、ついに左側の主幹が生き残るような TS を生じるようになると思われる。さて、TS した後いつも片側だけが残れば全体として斜めに(主幹に対して直角に成長する側枝の方向で判断できる)成長することになるが、この過飽和度領域ではそのようなことはなく、蛇行の幅はせいぜい数  $\mu\text{m}$  のオーダーである。Fig. 6 (d) の主幹の数は7本ぐらいであるが、これらの先端の包絡線はいつも安定であるのが特徴である。どれかの主幹が先にでてしまい、他の主幹の成長が止められてしまうということはない。

この結果は、さらに  $\Delta C$  が大きくなった Figs. 7(a)–(d) によく現れており、先端の包絡線は安定である。この成長形態は比較的2次元的に成長している。というのは、TS 領域の外枠で TS 成長している結晶からでる側枝は2次元平面内で成長しているからである。また、この場合の拡散長も成長速度が  $67.3(\mu\text{m}/\text{sec})$  と Fig. 5 の場合とほぼ等しいことから理解できる。実際には顕微鏡の焦点をずらすことにより、TS 領域でもほぼ2次元的な成長であることが確認される。さて、Grier et al. (1987) は亜鉛の金属葉の実験における先端の包絡線が安定であることの説明として、結晶内部の電気伝導を考慮したが、我々の実験結果の場合には次のような理由を提案したい。まず、2本(A, B)の主幹が並んで成長していて、BがAより突出した場合を考える(Fig. 8の実線)。すると、Bの先端に対する濃度の集中が生じて、速度が速くなると同時に TS が生じる(そのような過飽和度であることは当然仮定されている)。すると、Bは2本の主幹になり(B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>)、これらの先端付近の過飽和度を下げ、それらの先端速度を遅くする。その間にAは相対的にB<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>の速度よりも速くなり、これらに追いつく(Fig. 8の点線)。このような過程を繰り返すことにより主幹の数を増やしつづ、先端の包絡線を安定にする。つまり、速くなった先端は TS を行なうことにより速度を遅くするというメカニズムを内包している。

次に、Figs. 7(a)–(d)の形態の特徴はTS成長する領域が一定の角度(この場合は、 $10.9 \pm 0.5$ 度)をもって広がり続けるということであるが、その角度が一定になる理由は次のようなものであろう。Fig. 6でもふれたように、TS領域の外枠の結晶はTSを行なった後、外側の主幹

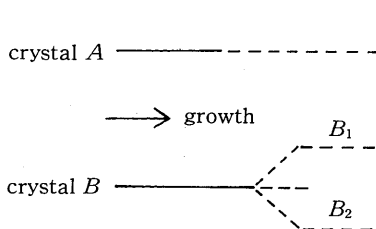


Fig. 8. TS 領域の先端包絡線が安定であることの説明図。

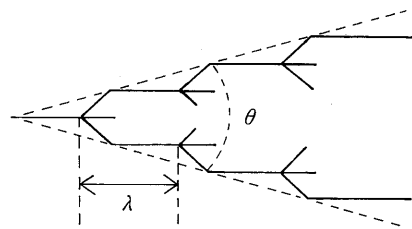


Fig. 9. TS 領域が直線的に広がることの説明図。

Table 1.  $\Delta C$  を大きくしたときの  $\theta$  の変化. 成長速度  $V$  はほぼ一定.

$\theta$ (degree)	$V$ ( $\mu\text{m}/\text{sec}$ )	$\Delta C$ ↓
$8.6 \pm 0.5$	$67.5 \pm 0.5$	
$10.2 \pm 0.5$	$69.3 \pm 0.5$	
$10.9 \pm 0.5$	$67.3 \pm 0.5$	↓

がいつも成長できる状態にあると、扇形の TS 領域が造られる。このとき、TS 領域の外枠が直線になるのは、外枠の結晶の TS 間隔  $\lambda$  が一定であるためと考えられる (Fig. 9)。そこで  $\Delta C$  を変えたとき、TS 領域の広がる角度  $\theta$  が変化するかを調べてみた。結果は Table 1 に示してあるが、 $\Delta C$  を大きくすると  $\theta$  が大きくなることがわかる。即ち、 $\Delta C$  が大きくなると外枠結晶の TS 間隔  $\lambda$  が小さくなり  $\theta$  が大きくなると思われる。このとき、パターン全体の成長速度はほぼ一定である。これは、Fig. 1 でもみられるように、TS するときの平均成長速度がほぼ一定であることと一致する。

## 5. ま と め

$\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液からの樹枝状結晶成長において集団で TS 成長する巨視的構造は、その先端の包絡線を安定に保って成長する。これは主幹の集団から突きでた主幹は濃度集中のため TS を生じて先端速度が遅くなり、その間に、他の主幹が追いつくことに起因する。そのとき、TS 領域は扇型に開いた構造を取り、TS 領域の端で TS 成長している主幹から成長する側枝は TS せず  $\langle 100 \rangle$  方向に成長する通常の樹枝状形態である。TS 領域の広がり角度は  $\Delta C$  が大きくなると広がるが、これは TS 領域の端の結晶の TS 間隔が  $\Delta C$  の増大に対して短くなるからである。

今後の方針としては、TS 領域の広がり角と  $\Delta C$  の関係を定量的に明らかにしたい。さらに、これらの成長様式の基本的な機構として 1 本の主幹の TS 成長を調べる必要がある。

## 参 考 文 献

- Chan, S.K., Kahlweit, M. and Reimer, H.H. (1976). On the stationary growth shapes of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dendrites, *J. Crystal Growth*, **32**, 303-315.
- Dougherty, A., Gollub, P. and Kaplan, P.D. (1987). Development of side branching in dendritic crystal growth, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1652-1655.
- Grier, D.G., Kessler, D.A. and Sander, L.M. (1987). Stability of the dense radial morphology in diffusive pattern formation, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2315-2318.

Observation of Tip-Splitting Growth Behavior of Dendrite  
in a  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Aqueous Solution

Haruo Honjo

(College of General Education, Kyushu University)

We report the experimentally observed tip-splitting growth behavior of dendrite in a  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aqueous solution. The  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dendrite grows in a tip-splitting behavior in the higher supersaturation region. In this region, the first sidebranch that usually grows to  $\langle 100 \rangle$  direction happens to grow to  $\langle 110 \rangle$  one and changes its growth direction to  $\langle 100 \rangle$  again. The macroscopic morphology of many growing dendrites in tip-splitting behavior is as follows: The envelope of tips keeps stable and the tip-splitting region is spreading, whose angle increases with the supersaturation. The mechanism of keeping stable envelope origins in that the stucked tip causes tip-splitting because of the focus of concentration on the tip. During the tip-splitting dendrite decreases its velocity, other tardy dendrites catch up with it. The mechanism of the spreading tip-splitting region is caused by that the tip-splitting sidebranches always grow outside the tip-splitting region and the period of the tip-splitting becomes shorter with the increasing supersaturation.

The tip-splitting behavior corresponds to the dense-radial pattern of electro-chemical deposition.