

結晶成長

1. 結晶化の推進力

過飽和状態にある液相が固相と接しており、固液界面は十分に攪拌されて平衡状態にあるものと仮定する。液相、界面、固相の化学ポテンシャル μ_L 、 μ_{LS} 、 μ_S は、それぞれ次式のように表される。

$$\text{液相: } \mu_L = \mu_{L0} + RT \ln x \quad \cdots(1.1)$$

$$\text{界面: } \mu_{LS} = \mu_{L0} + RT \ln x^* \quad \cdots(1.2)$$

$$\text{固相: } \mu_S = \mu_{S0} + RT \ln z \quad \cdots(1.3)$$

ただし、 μ_{L0} と μ_{S0} は純物質の化学ポテンシャル[J/mol]、 x と z は溶質のモル分率[-] ($z \doteq 1$)、 x^* はモル基準の溶解度[-]、 R は気体定数[J/(mol·K)]、 T は温度[K]。

結晶化の推進力 $\Delta\mu$ [J/mol] は、次式で定義される。

$$\Delta\mu \equiv \mu_L - \mu_S \quad \cdots(1.4)$$

固液平衡状態のとき、次式が成り立つ。

$$\mu_S = \mu_{LS} \quad \cdots(1.5)$$

上式を式(1.4)に代入して μ_S を消去し、式(1.1)と式(1.2)を用いると、結晶化の推進力 $\Delta\mu$ が導かれる。

$$\Delta\mu = \mu_L - \mu_{LS} \quad \cdots(1.6)$$

$$\Delta\mu = (\mu_{L0} + RT \ln x) - (\mu_{L0} + RT \ln x^*) \quad \cdots(1.7)$$

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{x}{x^*} \quad \cdots(1.8)$$

$$\boxed{\Delta\mu = RT \ln S^*} \quad \left[S^* \equiv \frac{x}{x^*} \right] \quad \cdots(1.9)$$

ただし、 S^* はモル基準の過飽和度[-]。

あるいは、次式のように変形することもできる。

$$\Delta\mu = RT \ln \left(1 + \frac{x - x^*}{x^*} \right) \quad \cdots(1.10)$$

$$\Delta\mu = RT \ln(1 + \sigma^*) \quad \left[\sigma^* \equiv \frac{x - x^*}{x^*} \right] \quad \cdots(1.11)$$

$$\boxed{\Delta\mu = RT \sigma^*} \quad (\sigma^* < 0.1) \quad \cdots(1.12)$$

ただし、 σ^* はモル基準の相対過飽和度[-]。

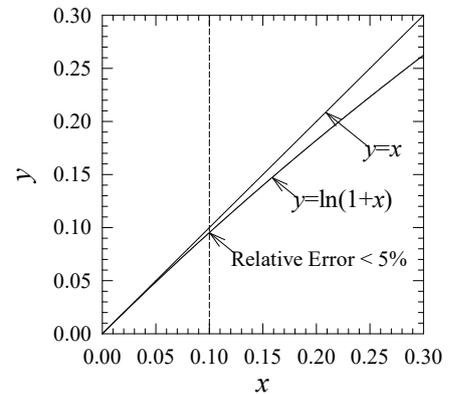
上式の導出には、対数関数の Taylor 展開における一次近似式を用いた。

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \cdots \approx x \quad (x < 0.1) \quad \cdots(1.13)$$

上式の成立は、 $y = \ln(1+x)$ と $y = x$ の曲線を描くと $x < 0.1$ の領域ではほぼ一致することからも理解できる。

モル基準の過飽和度 S^* と σ^* を濃度基準に変換するには、過飽和比の部分に溶質と溶媒を含めての全モル濃度 C_T [mol/m³] をモル分率 x [-] に乗じる。

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{C_T x}{C_T x^*} \quad \cdots(1.14)$$



$$\Delta\mu = RT \ln \frac{C}{C^*} \quad \cdots(1.15)$$

$$\boxed{\Delta\mu = RT \ln S} \quad \left[S \equiv \frac{C}{C^*} \right] \quad \cdots(1.16)$$

ただし、 C は溶質のモル濃度[mol/m³]、 C^* は溶解度[mol/ m³]、 S は濃度基準の過飽和度[-]。
上と同様にして次式が導かれる。

$$\Delta\mu = RT \ln \left(1 + \frac{C_T x - C_T x^*}{C_T x^*} \right) \quad \cdots(1.17)$$

$$\Delta\mu = RT \ln \left(1 + \frac{C - C^*}{C^*} \right) \quad \cdots(1.18)$$

$$\Delta\mu = RT \ln(1 + \sigma) \quad \cdots(1.19)$$

$$\boxed{\Delta\mu = RT\sigma} \quad (\sigma < 0.1) \quad \cdots(1.20)$$

ただし、 σ は濃度基準の相対過飽和度[-]。

融液系の場合、固液間の化学ポテンシャル差は次式で表される。

$$\Delta\mu = \mu_L - \mu_{LS} = G_{m,L} - G_{m,LS} \quad \cdots(1.21)$$

$$\Delta\mu = (H_{m,L} - TS_{m,L}) - (H_{m,LS} - TS_{m,LS}) \quad \cdots(1.22)$$

$$\Delta\mu = (H_{m,L} - H_{m,LS}) - T(S_{m,L} - S_{m,LS}) \quad \cdots(1.23)$$

$$\Delta\mu = \Delta H_{m,f} - T\Delta S_m \quad \cdots(1.24)$$

ただし、 G_m はモルギブズエネルギー[J/mol]、 H_m はモルエンタルピー[J/mol]、 $\Delta H_{m,f}$ はモル融解熱[J/mol]、 S_m はモルエントロピー[J/(mol・K)]。

熱力学第二法則より、次式が成り立つ。

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_{m,f}}{T^*} \quad \cdots(1.25)$$

ただし、 T^* は融点[K]。

上式を代入すると、融液系における結晶化の推進力 $\Delta\mu$ [J/mol]を得る。

$$\Delta\mu = \Delta H_{m,f} \left(\frac{T^* - T}{T^*} \right) \quad \cdots(1.26)$$

$$\boxed{\Delta\mu = \frac{\Delta H_{m,f} \Delta T}{T^*}} \quad [\Delta T \equiv T^* - T] \quad \cdots(1.27)$$

ただし、 ΔT は過冷却度[K]。

あるいは、相対過飽和度 σ_h [-]を用いて次式で表される。

$$\boxed{\Delta\mu = \Delta H_{m,f} \sigma_h} \quad \left[\sigma_h \equiv \frac{T^* - T}{T^*} \right] \quad \cdots(1.28)$$

2. 表面集積成長[文献1]

単一結晶の成長機構は、表面粗さの小さい結晶面(低指数面)で起こる沿面成長(lateral growth, 層成長(layer growth)ともいう)と、結晶の角の部分に崩壊させたときにできるような表面粗さの大きい結晶面(高指数面)で起こる付着成長(adhesive growth)に大別される。さらに沿面成長は、欠陥が存在しない完全結晶の成長を前提とするコッセル機構(二次元核成長)と、欠陥が存在する準完全結晶の成長を前提とするフランク機構(渦巻き成長)に分類される。いずれの機構も、流体相から結晶表面に輸送された溶質分子が表面拡散して、ステップと呼ばれる一分子厚みの層に取り込まれる形で成長が進む。一方、付着成長は、表面拡散を経ることなく、溶質分子が流体相から直接結晶相へ組み込まれる形で成長が進む。この場合、低指数面よりも高指数面の成長速度が大きいことから、時間の経過と共に高指数面が尖ってきて、低指数面よりも早く消滅する。したがって、多面体結晶の場合、成長の遅い低指数面の成長、すなわち二次元核成長(2-dimensional growth)と渦巻き成長(spiral growth)が重要となる。

溶液相中の溶質分子は、溶媒和の状態では液相中を拡散し、結晶表面へ入射する。その際、溶媒分子の「衣」を脱ぎ去る分のエネルギーが必要となる。脱溶媒和して結晶表面に辿り着いた溶質分子は、自身も持つ運動エネルギーの大部分を結晶表面上での発熱という形で失うため、結晶表面上の分子間力に束縛されて、溶液相に戻るができなくなる。溶質分子は、熱力学的に安定な格子点をランダムに移動する。これを表面拡散(surface diffusion)という。表面拡散に伴い、溶質分子は、結晶相表面の分子振動から熱エネルギーを獲得する。やがて表面脱離が起こり、溶質分子は液相中へ再溶解する。そうなる前に、溶質分子が格子点よりもさらに安定なキンク(kink)に辿り着くことができれば、再溶解は起こらず結晶相に取り込まれることになる。結晶成長の方向は、ステップの前進方向に対して垂直の方向となる。テラスやステップの位置から結晶相に取り込まれることも考えられる。しかし、各位置に対する溶質分子の接触面の数を考慮すると、テラスが1、ステップが2、キンクが3であるので、キンクが熱力学的に最安定であることが分かる(分子間相互作用が3方向で発現する)。

結晶成長が進むと、やがてステップが消滅して結晶表面が平らになる。そこからさらに成長が継続するには、新たにステップが供給される必要がある。ステップの供給機構は、過飽和度によって異なる。過飽和度が中程度の場合は、二次元核をステップの供給源とする二次元核成長が起こる。すなわち、液本体で核発生した結晶核が飛来して結晶表面に付着するか、あるいは結晶表面で結晶核が析出することでステップが供給される。その後は、コッセル機構にしたがって成長が進む。過飽和度が中程度よりもさらに大きい場合は、二次元核が多層状に発生する多核成長(Birth and Spread Growth)が起こる。一方、過飽和度が中程度よりも小さい場合は、二次元核を生成するに足る推進力が残されていない。この場合、結晶表面上の欠陥部位(ラセン転位)がステップの供給源となり、渦巻き成長が起こる。

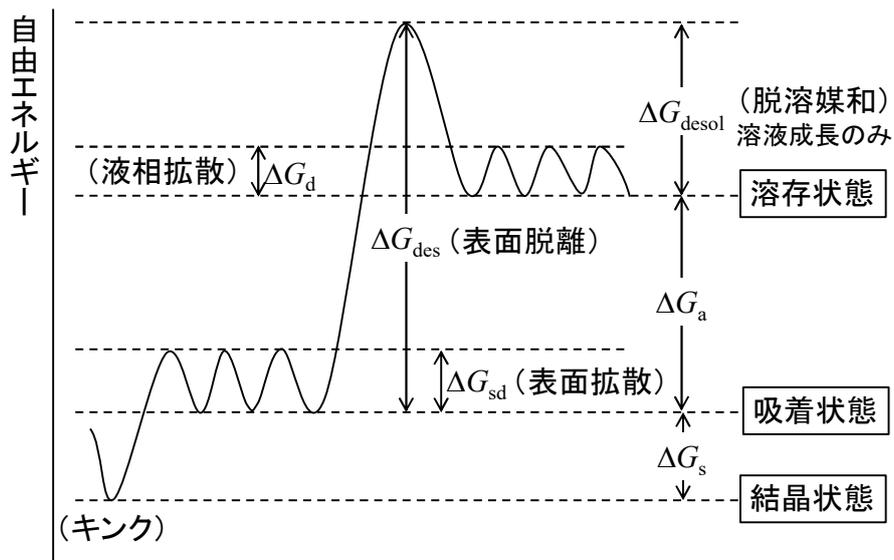


図 2.1 表面集積成長における自由エネルギー変化 [文献 1]

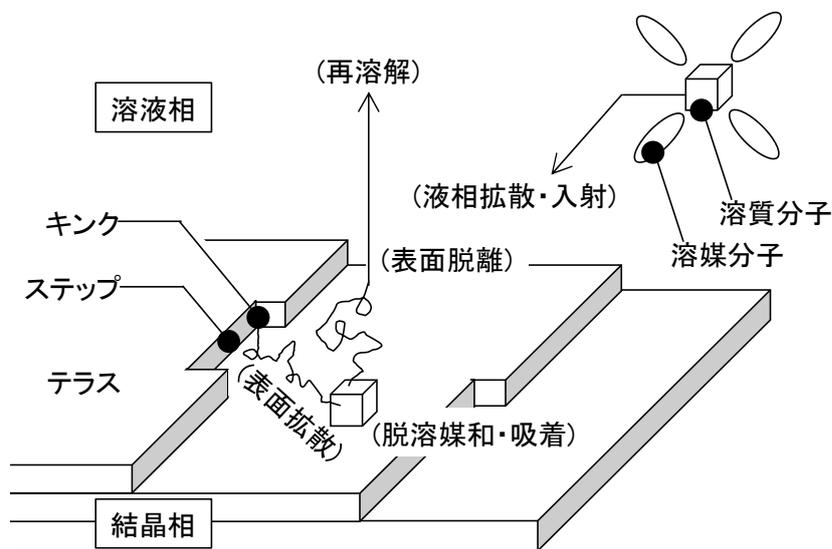
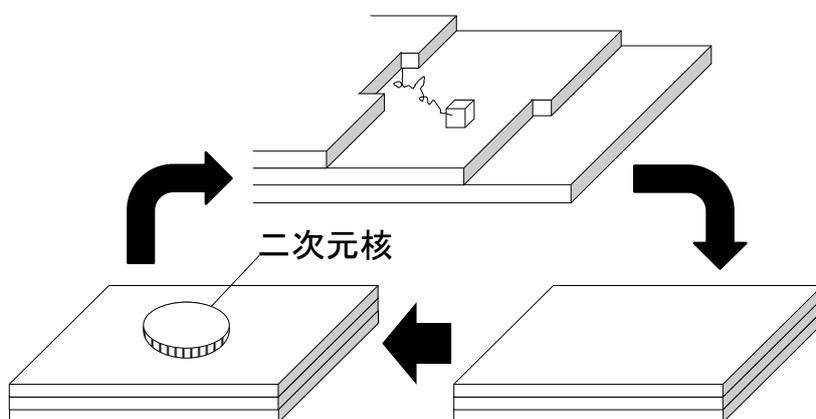


図 2.2 コッセルモデル (典型的な表面集積成長モデル)



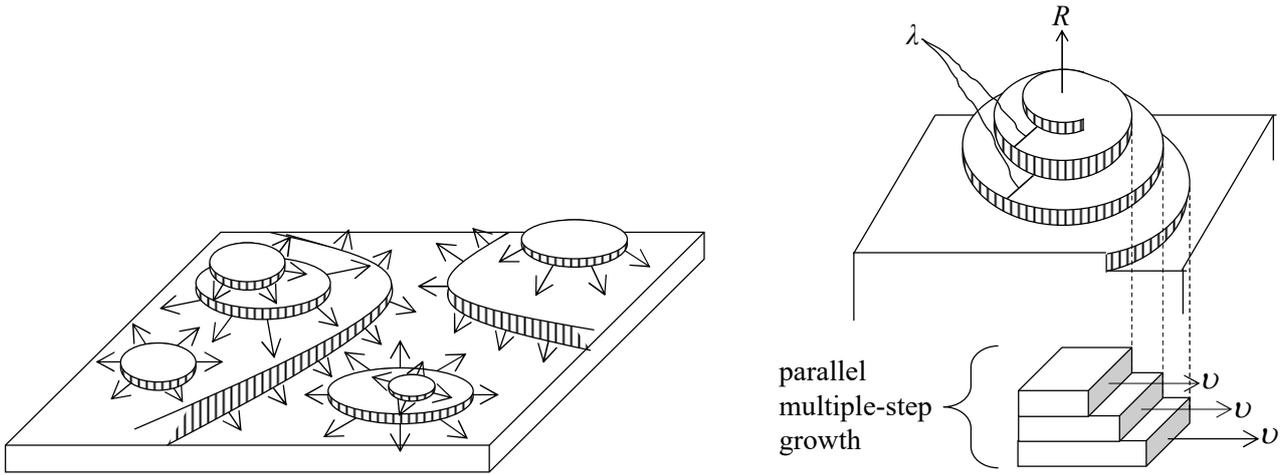


図 2.3 ステップ供給メカニズム
(上：二次元核成長、左：多核成長、右：渦巻き成長)

3. 二次元核成長 [文献 2, 3]

g 個の溶質からなる二次元核を一個生成するのに必要な自由エネルギー ΔG_{2D} [J] は、二次元核の形状をうすい円盤と仮定すると、次式のようになる。

$$\Delta G_{2D} = 2\pi\rho_g h\gamma + \pi\rho_g^2 h\Delta G_V \quad \cdots(3.1)$$

ただし、 h は二次元核の厚み[m]、 ΔG_V は二次元核一個あたりの体積自由エネルギー[J/m³]、 γ は二次元核一個あたりの表面自由エネルギー[J/m²]、 ρ_g は二次元核の半径[m]。

上式を ρ_g で微分して極値をとると、二次元核の臨界半径 ρ_g^* [m] が導かれる。

$$\frac{d(\Delta G_{2D})}{d\rho_g} = 2\pi h\gamma + 2\pi\rho_g^* h\Delta G_V = 0 \quad \cdots(3.2)$$

$$\rho_g^* = -\frac{\gamma}{\Delta G_V} \quad \cdots(3.3)$$

ΔG_{2D} の式に代入すると、二次元核生成に必要な臨界自由エネルギー ΔG_{2D}^* [J] が導かれる。

$$\Delta G_{2D}^* = -\frac{2\pi h\gamma^2}{\Delta G_V} + \pi\left(-\frac{\gamma}{\Delta G_V}\right)^2 h\Delta G_V \quad \cdots(3.4)$$

$$\Delta G_{2D}^* = -\frac{2\pi h\gamma^2}{\Delta G_V} + \frac{\pi h\gamma^2}{\Delta G_V} \quad \cdots(3.5)$$

$$\Delta G_{2D}^* = -\frac{\pi h\gamma^2}{\Delta G_V} \quad \cdots(3.6)$$

体積自由エネルギー ΔG_V [J/m³] は、溶質一個あたりの化学ポテンシャル $\Delta\mu$ [J/#] を用いて次式で表される。

$$\Delta G_V = -\frac{|\Delta\mu|}{v_{mg}/N_A} \quad \cdots(3.7)$$

$$\Delta G_V = -\frac{|\Delta\mu|}{v_m} \quad \cdots(3.8)$$

$$\Delta\mu = kT \ln S \quad \cdots(3.9)$$

ただし、 k はボルツマン定数[J/K]、 N_A はアボガドロ数[#/mol]、 S は熱力学的過飽和度[-]、 T は液温度[K]、 v_m は溶質一個の体積[m³/#]、 v_{mg} は二次元核のモル体積[m³/mol]。

過飽和状態($S>1$)のとき、 $\Delta\mu$ の式を ΔG_V の式に代入すると、次式のようなになる。

$$\Delta G_V = -\frac{kT \ln S}{v_m} \quad \cdots(3.10)$$

ρ_g^* と ΔG_{2D}^* の式にそれぞれ代入すると、過飽和度の項を含む式が導かれる。

$$\rho_g^* = \frac{v_m \gamma}{kT \ln S} \quad \cdots(3.11)$$

$$\Delta G_{2D}^* = \frac{v_m \pi h \gamma^2}{kT \ln S} \quad \cdots(3.12)$$

無次元過飽和度 σ [-] を用いると、 ρ_g^* の式は次式のように導かれる。

$$\rho_g^* = \frac{v_m \gamma}{kT \ln \frac{C}{C^*}} \left[S \equiv \frac{C}{C^*} \right] \quad \cdots(3.13)$$

$$\rho_g^* = \frac{v_m \gamma}{kT \ln \left(1 + \frac{C - C^*}{C^*} \right)} \quad \cdots(3.14)$$

$$\rho_g^* = \frac{v_m \gamma}{kT \ln(1 + \sigma)} \left[\sigma \equiv \frac{C - C^*}{C^*} \right] \quad \cdots(3.15)$$

$$\rho_g^* = \frac{v_m \gamma}{kT \sigma} \quad (\sigma < 0.1) \quad \cdots(3.16)$$

上の近似式は、Taylor 展開の第 1 項までを用いて導いた。

$$\ln(1 + \sigma) = \sigma - \frac{\sigma^2}{2} + \frac{\sigma^3}{3} - \cdots \approx \sigma \quad (\sigma < 0.1) \quad \cdots(3.17)$$

同様にして、無次元過飽和度 σ [-] を用いると、 ΔG_{2D}^* の式は次式となる。

$$\Delta G_{2D}^* = \frac{v_m \pi h \gamma^2}{kT \ln(1 + \sigma)} \quad \cdots(3.18)$$

$$\Delta G_{2D}^* = \frac{v_m \pi h \gamma^2}{kT \sigma} \quad (\sigma < 0.1) \quad \cdots(3.19)$$

ΔG_V の式をもとの ΔG_{2D} の式に代入して無次元過飽和度 σ [-] を用いると、次式となる。

$$\Delta G_{2D} = 2\pi \rho_g h \gamma - \left(\frac{\pi \rho_g^2 h}{v_m} \right) kT \ln S \quad \cdots(3.20)$$

$$\Delta G_{2D} = 2\pi \rho_g h \gamma - \left(\frac{\pi \rho_g^2 h}{v_m} \right) kT \ln(1 + \sigma) \quad \cdots(3.21)$$

g 個の溶質からなる一個の二次元核クラスター A_g の体積に着目すると、次式が成り立つ。

$$g v_m = \pi \rho_g^2 h \quad \cdots(3.22)$$

$$\rho_g = \sqrt{\frac{g v_m}{\pi h}} \quad \cdots(3.23)$$

ΔG_{2D} の式に代入して ρ_g を消去すると、次式が導かれる。

$$\Delta G_{2D} = 2\pi h \gamma \sqrt{\frac{g v_m}{\pi h}} - \frac{g v_m}{\pi h} \left(\frac{\pi h}{v_m} \right) kT \ln(1 + \sigma) \quad \cdots(3.24)$$

$$\Delta G_{2D} = 2\gamma \sqrt{g v_m \pi h} - g kT \ln(1 + \sigma) \quad \cdots(3.25)$$

溶質数 g [#] に対する ΔG_{2D} の極大値を求めるために、上式を g で微分した値を 0 とおいて整理すると、クラスターが安定な二次元核となるのに必要な溶質数 g^* [#] を得る。

$$\frac{d(\Delta G_{2D})}{dg} = \gamma \sqrt{v_m \pi h} (g^*)^{-1/2} - kT \ln(1 + \sigma) = 0 \quad \cdots(3.26)$$

$$(g^*)^{-1/2} = \frac{kT \ln(1 + \sigma)}{\gamma \sqrt{v_m \pi h}} \quad \cdots(3.27)$$

$$\boxed{g^* = \frac{\gamma^2 v_m \pi h}{[kT \ln(1 + \sigma)]^2}} \quad \cdots(3.28)$$

二次元核生成速度 J_{2D} [#/($m^2 \cdot s$)] は、一次核発生速度と同様にして次式で表される。

$$J_{2D} = A_{2D} \exp\left(-\frac{\Delta G_{2D}^*}{kT}\right) \quad \cdots(3.29)$$

$$J_{2D} = A_{2D} \exp\left(-\frac{v_m \pi h \gamma^2}{k^2 T^2 \sigma}\right) \quad \cdots(3.30)$$

二次元核生成における衝突頻度因子 A_{2D} [#/($m^3 \cdot s$)] は、 σ の 1/2 乗に比例する。[文献 2]

$$J_{2D} = A'_{2D} \sigma^{1/2} \exp\left(-\frac{v_m \pi h \gamma^2}{k^2 T^2 \sigma}\right) \quad \cdots(3.31)$$

単一の二次元核が成長する場合を考える。二次元核生成が起こるまでの待ち時間が結晶表面全体を覆うまでの掃引時間よりも十分に長い場合、二次元核が広がって表面全体を覆い尽くした後に次の二次元核が生成する単一核成長機構が支配的となる。このとき、結晶表面に対して垂直方向の成長速度 R_{2D} [m/s] は、 J_{2D} の式を用いて次式で表される。

$$R_{2D} = J_{2D} A h \quad \cdots(5.3.32)$$

$$R_{2D} = A'_{2D} \sigma^{1/2} \exp\left(-\frac{v_m \pi h \gamma^2}{k^2 T^2 \sigma}\right) A h \quad \cdots(5.3.33)$$

ただし、 A は二次元核によって覆われる結晶表面の全面積 [m^2]、 h は二次元核の厚み [m]。

$$\boxed{R_{2D} = A \sigma^{1/2} \exp\left(-\frac{A_2}{\sigma}\right)} \quad \left[A_1 \equiv A'_{2D} A h, A_2 \equiv \frac{v_m \pi h \gamma^2}{k^2 T^2} \right] \quad \cdots(5.3.34)$$

4. 多核成長 [文献 1, 2]

二次元核が結晶表面を覆い尽くすまでの掃引時間 t_s が二次元核生成までの待ち時間 t_w よりも十分に長い場合 ($t_s \gg t_w$)、最初の二次元核が結晶表面全体を覆い尽くす前に次の二次元核が結晶表面上のあらゆる場所で生成する多核成長機構が支配的となる。

結晶表面に対して垂直方向の成長速度 R_{2D} [m/s] は、次式で表される。

$$R_{2D} = \frac{h}{t'} \quad \cdots(4.1)$$

ただし、 t' はある二次元核の表面上に次の二次元核が生成するまでの待ち時間 [s]。

最初の二次元核が生成した時刻を $t=0$ と置くと、時刻 $t=t'$ で次の二次元核が一個生成することから、次式が成り立つ。

$$J_{2D}[\pi(\nu_{2D}t' + \rho_g^*)^2]t' = 1 \quad \cdots(4.2)$$

ただし、 ρ_g^* は二次元核の臨界半径 [m]。

上式より t' が導かれる。

$$t' = \left[\frac{1}{J_{2D}\pi(\nu_{2D})^2} \right]^{1/3} (\rho_g^* \doteq 0) \quad \cdots(4.3)$$

R_{2D} の式に代入すると、 t' を含まない成長速度 R_{2D} が導かれる。

$$R_{2D} = h \left[J_{2D}\pi(\nu_{2D})^2 \right]^{1/3} \quad \cdots(4.4)$$

$$R_{2D} = \pi^{1/3} h (J_{2D})^{1/3} (\nu_{2D})^{2/3} \quad \cdots(4.5)$$

二次元核の前進速度 ν_{2D} [m/s] は、過飽和度を推進力として次式で表される。

$$\nu_{2D} = k_{2D}(C - C^*) \quad \cdots(4.6)$$

$$\nu_{2D} = k_{2D}C^* \left(\frac{C - C^*}{C^*} \right) \quad \cdots(4.7)$$

$$\nu_{2D} = K_{2D}\sigma \quad [K_{2D} \equiv k_{2D}C^*] \quad \cdots(4.8)$$

ただし、 C は溶質濃度 [kg/m³]、 C^* は溶解度 [kg/m³]、 K_{2D} は物質移動係数 [m/s]。

R_{2D} の式において、 J_{2D} に単一二次元核の生成速度式を、 ν_{2D} に上式をそれぞれ代入すると、多核成長機構における成長速度式を得る。

$$R_{2D} = \pi^{1/3} h \left[A'_{2D}\sigma^{1/2} \exp\left(-\frac{\nu_m \pi h \gamma^2}{k^2 T^2 \sigma}\right) \right]^{1/3} (K_{2D}\sigma)^{2/3} \quad \cdots(4.9)$$

$$R_{2D} = \pi^{1/3} h (K_{2D})^{2/3} (A'_{2D})^{1/3} \sigma^{1/6} \left[\frac{1}{3} \exp\left(-\frac{\nu_m \pi h \gamma^2}{k^2 T^2 \sigma}\right) \right] \sigma^{2/3} \quad \cdots(4.10)$$

$$\boxed{R_{2D} = B_1 \sigma^{5/6} \exp\left(-\frac{B_2}{\sigma}\right)} \left[B_1 \equiv \frac{1}{3} \pi^{1/3} h (K_{2D})^{2/3} (A'_{2D})^{1/3}, B_2 \equiv \frac{v_m \pi h \gamma^2}{k^2 T^2} \right] \quad \dots(4.11)$$

5. 渦巻き成長 [文献 1, 4]

らせん転位が存在する結晶表面上のある基点を中心にステップが一周するとき、表面に対して垂直方向には結晶がステップ高さ h [m] だけ速度 R_{spiral} [m/s] で成長する。一方、水平方向にはステップが速度 v_{spiral} [m/s] で間隔 λ [m] だけ前進する。

ステップが一周するのに要する時間と前進するのに要する時間は等しいことから、渦巻き成長速度 R_{spiral} [m/s] は次式のように導かれる。

$$\frac{h}{R_{\text{spiral}}} = \frac{\lambda}{v_{\text{spiral}}} \quad \dots(5.1)$$

$$R_{\text{spiral}} = \frac{v_{\text{spiral}} h}{\lambda} \quad \dots(5.2)$$

渦巻き成長における水平方向のステップ前進速度 v_{spiral} [m/s] は、平行ステップ群におけるステップ前進速度 v_{parallel} [m/s] に置き換えることができる。

$$v_{\text{spiral}} \left[\equiv v_{\text{parallel}} \right] = 2x_s \sigma v \exp\left(-\frac{\Delta G_s + \Delta G_{\text{des}}}{kT}\right) \tanh \frac{\lambda}{2x_s} \quad \dots(5.3)$$

$$R_{\text{spiral}} = \left(\frac{2x_s}{\lambda}\right) \sigma h v \exp\left(-\frac{\Delta G_s + \Delta G_{\text{des}}}{kT}\right) \tanh \frac{\lambda}{2x_s} \quad \dots(5.4)$$

$$\boxed{R_{\text{spiral}} = D_1 \sigma^2 \tanh \frac{D_2}{\sigma}} \left[D_1 \equiv \frac{h v \exp[-(\Delta G_s + \Delta G_{\text{des}})/kT]}{D_2}, D_2 \equiv \left(\frac{\lambda}{2x_s}\right) \sigma \right] \quad \dots(5.5)$$

ただし、 x_s は表面拡散の平均距離[m]、 $\Delta G_s + \Delta G_{\text{sd}}$ はキンクからの脱出に必要なエネルギー[J]、 v は溶質の振動数[1/s]。

6. 不純物存在下における結晶成長

結晶表面上のキンク部位に不純物成分が取り込まれると、多くの場合、ステップの前進が抑制されて結晶面の成長速度が遅くなる。不純物によってピン留めされたステップは、曲げられて前進する。Kubota & Mullin は、不純物の取り込み過程に吸着平衡の概念を適用することで、不純物存在下における結晶成長速度式を導いた。(久保田ーマリンモデル) [文献 5-10]

久保田の導出方法 [文献 9] を以下に紹介する。なお、途中計算の詳細については別途追記した。

(久保田の導出方法は、ここから。)

不純物存在下における曲げられたステップの前進速度 v [m/s] は、次式で表される。

$$v = v_0 \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho} \right) \quad \cdots(6.1)$$

ただし、 v_0 は純粋な溶液中でのステップ前進速度[m/s]、 ρ は二次元核の曲率半径[m]、添え字 c は核発生時の臨界曲率半径[m]。

キंकに取り込まれた間隔 ℓ [m]をなす二個の不純物分子とその間の曲げられたステップを弧長とする半径 ρ [m]の曲率円を仮定する。ステップが描く曲線の頂点から二個の不純物分子を結ぶ線分に引いた垂線の長さを x [m]とし、曲率円の中心と不純物を結ぶ線分を斜辺(長さ ρ)とする直角三角形に三平方の定理を用いると、次式のようになる。

$$(\rho - x)^2 + \left(\frac{\ell}{2} \right)^2 = \rho^2 \quad \cdots(6.2)$$

$$-2\rho x + x^2 + \frac{\ell^2}{4} = 0 \quad \cdots(6.3)$$

$$\rho = \frac{x}{2} + \frac{\ell^2}{8x} \quad \cdots(6.4)$$

上式を x で微分して極値を求める。

$$\frac{d\rho}{dx} = \frac{1}{2} - \frac{\ell^2}{8x^2} = 0 \quad \cdots(6.5)$$

$$x = \frac{\ell}{2} \quad \cdots(6.6)$$

上式を $d\rho/dx$ の式に代入すると、ステップ成長速度の最小値 v_{\min} を与える曲率半径 ρ_{\min} を得る。

$$\rho_{\min} = \frac{\ell}{2} \quad \cdots(6.7)$$

上式を v の式の ρ に代入して v を v_{\min} に置き換えると、次式が導かれる。

$$v_{\min} = v_0 \left(1 - \frac{2\rho_c}{\ell} \right) \left[1 - \frac{2\rho_c}{\ell} \geq 0 \right] \quad \cdots(6.8)$$

二次元核の臨界曲率半径 ρ_c は、二次元核成長の章で述べたように、次式で表される。

$$\rho_c = \frac{v_m \gamma}{kT\sigma} [= \rho_g^*] \quad \cdots(6.9)$$

上式を用いて上式の ρ_c を消去すると、次式が導かれる。

$$v_{\min} = v_0 \left(1 - \frac{2\gamma v_m}{kT\sigma\ell} \right) \quad \cdots(6.10)$$

曲げられたステップの平均前進速度は、次式で与えられる。

$$v = \frac{v_{\min} + v_0}{2} \quad \cdots(6.11)$$

上式に v_{\min} の式を代入すると、不純物の情報を含む相対ステップ前進速度 v/v_0 を得る。

$$v = \frac{v_0 \left(1 - \frac{2\gamma v_m}{kT\sigma\ell} \right) + v_0}{2} \quad \cdots(6.12)$$

$$v = v_0 \left(1 - \frac{\gamma v_m}{kT\sigma\ell} \right) \quad \cdots(6.13)$$

$$\frac{v}{v_0} = 1 - \frac{\gamma v_m}{kT\sigma\ell} \quad \cdots(6.14)$$

ただし、 k は Boltzmann 定数[J/K]、 ℓ は不純物間隔[m]、 T は液温度[K]、 γ は二次元核側面積あたりの表面自由エネルギー[J/m²]、 v_m は溶質一個の体積[m³]。

不純物の平衡吸着率 θ_{eq} [-]は、次式で定義される。

$$\theta_{\text{eq}} \equiv \frac{L}{\ell} \quad \cdots(6.15)$$

ただし、 L は吸着点間隔[m]。

上式を v/v_0 の式に代入して ℓ を消去すると、平衡吸着率を含む相対ステップ前進速度 v/v_0 を得る。

$$\frac{v}{v_0} = 1 - \alpha \theta_{\text{eq}} \quad \cdots(6.16)$$

$$\alpha \equiv \frac{\gamma v_m}{kTL\sigma} \quad \cdots(6.17)$$

ただし、 α は不純物有効係数[-]。

平衡吸着率 θ_{eq} は、Langmuir (ラングミュア) の吸着等温式(Langmuir's adsorption isotherm)より次式で与えられる。

$$\theta_{\text{eq}} = \frac{KC}{1+KC} \quad \cdots(6.18)$$

ただし、 C は液相中のモル分率基準不純物濃度[-]、 K は Langmuir 定数[-]。

上式を v/v_0 の式に代入すると、吸着平衡定数を含む不純物存在下の相対ステップ前進速度 v/v_0 を得る。

$$\frac{v}{v_0} = 1 - \alpha \frac{KC}{1+KC} \quad \cdots(6.19)$$

相対ステップ前進速度 v/v_0 は、相対線成長速度 G/G_0 に比例することから、上式は次式で表される。

$$\frac{G}{G_0} = 1 - \alpha \frac{KC}{1+KC} \quad \cdots(6.20)$$

上式を下記に図示する。不純物の情報(α, K, C)を知ること、相対ステップ前進速度(不純物存在下での線成長速度 G は、不純物が存在しない場合の線成長速度 G_0 よりも何倍小さくなるか)を図上で求めることができる。

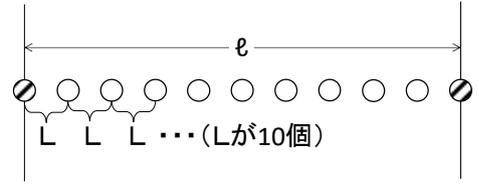
(久保田の導出方法は、ここまで。)

α の式の表現法について。久保田らは、表面自由エネルギー γ [J/m²]の代わりにエッジ自由エネルギー γ_e [J/m](二次元核のふもとの周長に対するエネルギー)を、溶質体積 v_m [m³]の代わりに二次元核の占有面積 a [m²]をそれぞれ用いている。上式に次式を代入すると、久保田らと同じ式が導かれる。

$$v_m = ah \quad \cdots(6.21)$$

$$\gamma = \gamma_e/h \quad \cdots(6.22)$$

上の途中式 $\theta_{eq}=L/l$ の理解について。いま、ある不純物が占有した吸着点から数えて吸着点間隔 $10L$ で次の不純物が占有したとする。このときの不純物間隔 l は $10L$ であり、 L 十個おきに不純物一個が入るので、区間 $10L$ での吸着率は $0.1(10\%)$ である。この値は、 θ_{eq} 式の l に $10L$ を代入することによっても得られる。



平衡吸着率 θ_{eq} の導出について。結晶表面上の不純物の吸着速度 v_a [m/s] および脱着速度 v_d [m/s] は、それぞれ次式で表される。【文献 11】

$$v_a = k_a(1-\theta)C \quad \dots(6.23)$$

$$v_d = k_d\theta \quad \dots(6.24)$$

ただし、 C は液相中のモル分率基準不純物濃度[-]、 k_a と k_d は速度定数[m/s]、 θ は被覆率[-]。吸着平衡が成り立つとき、上式を等置して整理すると、平衡吸着率 θ_{eq} を得る。

$$k_a(1-\theta_{eq})C = k_d\theta_{eq} \quad \dots(6.25)$$

$$(k_d + k_a C)\theta_{eq} = k_a C \quad \dots(6.26)$$

$$\theta_{eq} = \frac{k_a C}{k_d + k_a C} \quad \dots(6.27)$$

$$\theta_{eq} = \frac{KC}{1 + KC} \quad \left[K \equiv \frac{k_a}{k_d} \right] \quad \dots(6.28)$$

ただし、 K は Langmuir 定数[-]。

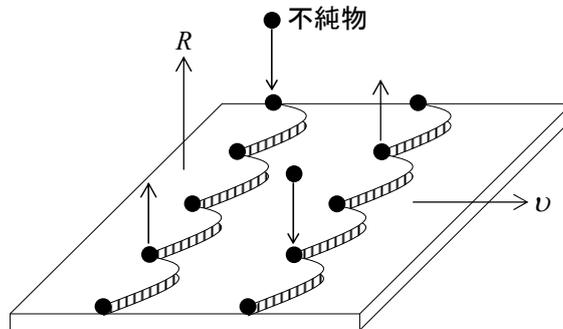
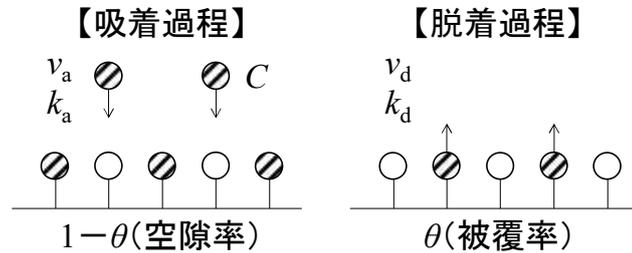


図 6.1 不純物存在下におけるステップ成長の概略図

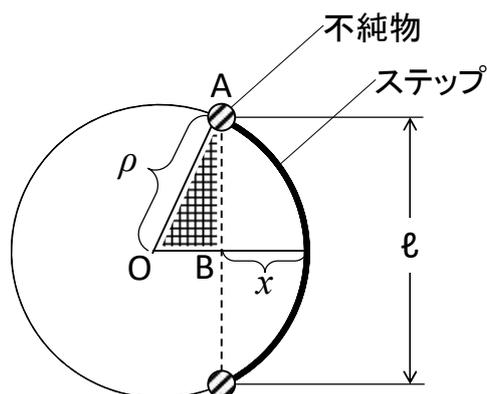


図 6.2 曲げられたステップの最小曲率半径を求めるための概略図 [文献 9]

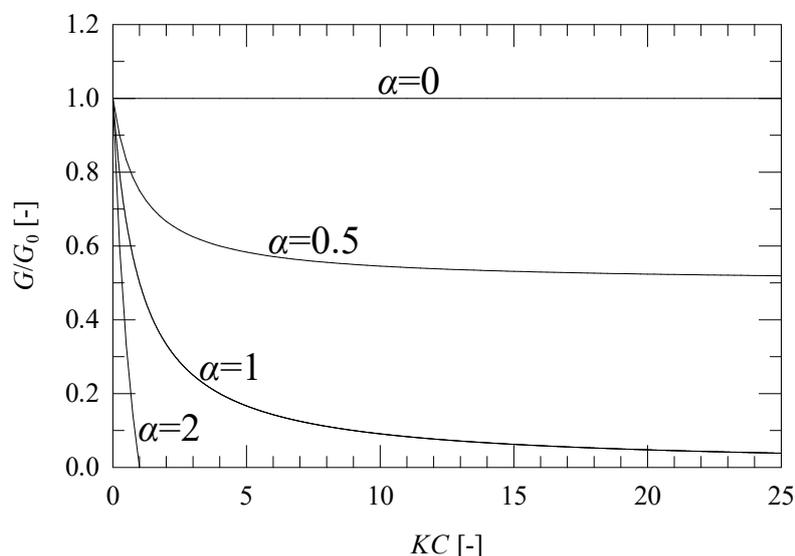


図 6.3 相対線成長速度に対する無次元不純物濃度の影響 [文献 5]

7. 工業装置内における結晶成長

工業装置内における結晶成長は、多くの場合、非理想条件下における粒子群の成長である。粒子群である以上、結晶粒子同士の性状は異なり、したがって個々の結晶成長速度にもちがいが生じる。測定や計算に用いるのは、あくまで平均の値である。結晶成長速度は粒径に依存することが知られており、一般には、小粒径であるほど結晶成長の速度は小さい。このことを成長速度の粒径依存性という。また、粒径や形状の揃った結晶粒子群の場合であっても結晶成長速度に差が生じる。このことを成長速度の分散という。これは、ほとんど同じ外見の粒子同士であっても、表面の微視的な性状や格子欠陥の分布までは同じではないことから、ステップの前進速度に差が生じることなどが考えられる。また、工業装置特有の外的な要因として、攪拌翼との衝突による破碎や磨砕、混合状態の不均一性が挙げられる。結晶粒径 0.1 mm 以上で破碎の影響が、1 mm 以上で磨砕の影響が大きくなっていく。とくに後者の場合は、角の取れた形状になりやすい。(溶解が起こってそうなる場合もよくある。)また、結晶表面に窪みがある

場合は、それを埋めるのに過飽和が消費される。その間、窪みの箇所での粒径は増大しないことになる。混合状態について、結晶表面近傍は、過飽和が消費された古い液が滞留しやすいため、攪拌によって液本体の新鮮な過飽和溶液と速やかに更新される必要がある。しかし、液の混合が均一でないとか浮遊せずに装置底面に滞留している結晶は、新鮮な液との接触効率が不良となるため、きちんと液の更新がなされている結晶との間で成長速度や最終粒径に差が生じる。工業晶析操作では、こうした非理想条件下で進む装置内特有の結晶成長現象を制御することになる。結晶側の問題にせよ、装置側の問題にせよ、装置内晶析現象の特徴は「分布」(バラツキ)にある。「分布」という言葉は、「粒径分布」のためだけにあるのではない。滞留時間や成長速度にも分布はある。

8. 結晶成長速度の測定法 [文献 12, 13]

種晶 1 粒を糸で結んだもの、あるいはガスバーナーなどで先端を赤熱した針金を種晶に突き刺したものを割り箸に巻き付ける。ゆるやかな攪拌条件の下、ある温度で調製した飽和溶液を 1~2°C 程度徐冷し、過冷却溶液を調製する。また、このときの初期過飽和度 ΔC を求めておく。たとえば、25°C の飽和溶液を 23°C まで冷却した場合は、25°C の溶解度から 23°C の溶解度を差し引くことで初期過飽和度 ΔC を求めることができる。調製した過冷却溶液に種晶を吊るして浸漬させ、1 時間程度以上経過した後、種晶を引き上げる。その際、種晶に付着した液を拭う。種晶の重量と粒径を測定して質量成長速度 R_m または線成長速度 G を求める。これらの微分項は、種晶の重量または粒径の増加量を浸漬時間で除して求める。また、質量成長速度式に含まれる結晶表面積 A を求めることが難しい場合は、 A を R_m の項に含めた式 AR_m を質量成長速度 [kg/s] として定義してもよい。総括成長速度式の両対数グラフより定数 K および g を求める。

以上は、単結晶に対する測定法であるが、実際の晶析操作では、結晶粒子群が対象となる。その場合は、上記で調製した過冷却溶液に種晶粉体を添加して同様の操作を行う。種晶の添加量は、実際の操作で用いる種晶の粒子濃度 [wt%] と同じになるように決める。成長操作後は、固液分離と乾燥を行い、種晶粉体の重量と平均粒径を測定する。平均粒径は、ふるい分けや沈降法、顕微鏡観察などにより粒径分布を解析して求める。実際の操作において成長速度を直接測定したい場合は、導電率計や滴定などを用いて操作中の濃度変化を測定して濃度対時間の図を作成し、濃度減少の傾きを図上で読み取って適宜単位換算することで、質量成長速度 R_m または線成長速度 G を求めることができる。ただし、この方法は、測定中に過飽和度が減少して一定の値にならないことから、正確な測定の仕方になっていない。あくまで操作前後での過飽和度の差に対する平均成長速度としてとらえておく。結晶成長速度の測定の要点は、なるべく核発生が起こらない条件下で行うことにある。過冷却度や攪拌速度が大きすぎると、核発生が起こり、生成した結晶核に溶質が奪われるため、成長速度を正確に測定することができない。

補 遺

補遺 1 表面拡散 [文献 1-4]

溶液相の溶質は、脱溶媒和エネルギー ΔG_{desol} [J] の障壁を乗り越えて自身を取り巻く溶媒和分子の衣を脱ぎ去り、すでに結晶相にある表面分子と吸着することで結合を回復し、吸着エネルギー ΔG_a [J] の分だ

け安定化する。表面吸着した溶質は、現在の安定な格子点から表面拡散の活性化エネルギー ΔG_{sd} [J]の障壁を乗り越えて隣接する別の安定な格子点へと移り、表面上をランダムに移動する。移動の間、結晶相分子の振動により熱エネルギーを得た溶質は、表面吸着を断ち切って脱着し、溶液相へ再溶解する。一方、再溶解が起こる前にキंकに到達した溶質は、活性化エネルギー ΔG_s [J]の分だけ安定化し、ついには結晶相に取り込まれる。

活性化エネルギー ΔG_s [J]の障壁を乗り越えてキंकからテラスへ移動する単位キंक面積あたりの溶質数 n_s [#/ m^2]は、次式で表される。

$$n_s = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{kT}\right) \quad \cdots(1.1)$$

ただし、 n_0 はキंक $1 m^2$ あたりに存在する溶質数[#/ m^2]。

脱着エネルギー ΔG_{des} [J]の障壁を乗り越えて結晶表面から溶液相へ移動する単位時間あたりの溶質数 ω [#/ s]は、次式で表される。

$$\omega = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{des}}{kT}\right) \quad [\Delta G_{des} = \Delta G_a + \Delta G_{desol}] \quad \cdots(1.2)$$

ただし、 ν は溶質の振動数[1/ s]。

結晶表面に到達した溶質が再溶解するまでの平均滞留時間 τ_s [s]は、上式の逆数で表される。

$$\tau_s = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{\Delta G_{des}}{kT}\right) \quad \cdots(1.3)$$

結晶表面に到達してから再溶解するまでの平均表面拡散距離 x_s [m]は、数学的にはランダムウォークモデルに基づく [文献 14, 15]。はじめ原点にある溶質は、距離(+ a)だけ離れた右隣の結晶格子点上、あるいは距離(- a)だけ離れた左隣の格子点上へそれぞれ確率 p [-]で時間 t [s]ごとに 1 回移動する。到達から再溶解までの平均滞留時間 τ_s [s]の間に N 回移動する場合、次式が成り立つ。

$$\tau_s = Nt \quad \cdots(1.4)$$

i 回目の移動時に溶質が到達する平均位置 $\langle x_i \rangle$ は、次式で表される。

$$\langle x_i \rangle = (+a)p + (-a)p = 0 \quad \cdots(1.5)$$

同様にして、 i 回目の移動時に溶質が到達する平均二乗位置 $\langle x_i^2 \rangle$ は、次式で表される。

$$\langle x_i^2 \rangle = (+a)^2 p + (-a)^2 p = 2a^2 p \quad \cdots(1.6)$$

N 回移動後の溶質の平均位置 $\langle x_s \rangle$ は、 $\langle x_i \rangle$ の式を用いて次式で表される。

$$\langle x_s \rangle = \langle x_1 \rangle + \langle x_2 \rangle + \cdots + \langle x_N \rangle = 0 \quad \cdots(1.7)$$

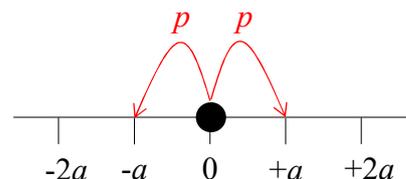
N 回移動後の溶質の平均二乗位置 $\langle x_s^2 \rangle$ 、すなわち平均表面拡散距離 x_s の二乗 x_s^2 は、 $\langle x_i \rangle$ の式と $\langle x_i^2 \rangle$ の式を用いて次式で表される。

$$\langle x_s^2 \rangle = \langle x_1^2 \rangle + \langle x_2^2 \rangle + \cdots + \langle x_N^2 \rangle + 2\langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle + 2\langle x_2 \rangle \langle x_3 \rangle + \cdots + 2\langle x_{N-1} \rangle \langle x_N \rangle = 2a^2 p N \quad [\equiv x_s^2] \quad \cdots(1.8)$$

表面拡散係数 D_s [m^2/s]を次式で定義する。

$$D_s = \frac{a^2 p}{t} \quad \cdots(1.9)$$

τ_s の式を上式に代入して t を消去したものを $\langle x_s^2 \rangle$ の式に代入すると、平均表面拡散距離 x_s [m]を得る。



$$\boxed{x_s = \sqrt{D_s \tau_s}} \left[D_s \equiv \frac{2a^2 p}{t} \right] \quad \cdots(1.10)$$

二次元のランダムウォークを考慮する場合は、y方向に対して上記と同様の整理を行うことで平均表面拡散距離 z_s [m]を得る。[文献 16]

$$\langle z_s^2 \rangle = \langle x_s^2 \rangle + \langle y_s^2 \rangle \quad [\equiv z_s^2] \quad \cdots(1.11)$$

$$z_s = \sqrt{4D_s \tau_s} \quad \cdots(1.12)$$

$$z_s = \sqrt{D_s \tau_s} \left[D_s \equiv \frac{4a^2 p}{t} \right] \quad \cdots(1.13)$$

現象を反映した表面拡散係数 D_s [m²/s]は、次式で与えられる。

$$D_s = a^2 v \exp\left(-\frac{\Delta G_{sd}}{kT}\right) \quad \cdots(1.14)$$

x_s の式にはじめの τ_s 式と上式を代入すると、現象を反映した平均表面拡散距離 x_s [m]を得る。

$$\boxed{x_s = a \exp\left(\frac{\Delta G_{des} - \Delta G_{sd}}{2kT}\right)} \quad \cdots(1.15)$$

補遺 2 ステップ前進速度

2. 1 過飽和度分布 [文献 17-19]

結晶表面上の一次元濃度分布を考える。ステップを原点とし、原点からの距離 $z=z \sim z+\Delta z$ の間を表面拡散で出入りする溶質と、液本体と結晶表面の間で表面上の微小面積($\Delta z \times 1$)を出入りする溶質がある。表面拡散の溶質流束を $J_s|_{z=z}$ または $J_s|_{z=z+\Delta z}$ [#/(m·s)]、液本体から表面に向かう溶質流束を J_{vb} 、表面から液本体へ向かう溶質流束を J_{vs} [#/(m²·s)]とすると、微小部分での収支式は次式のように導かれる。

$$(-J_s|_{z=z+\Delta z}) + J_{vb} \Delta z = (-J_s|_{z=z}) + J_{vs} \Delta z \quad \cdots(2.1.1)$$

上式において、左辺が入量、右辺が出量を表している。表面拡散流束の負号について、溶質が原点へ向かって移動することから流束自身は負であり、負号を付して正の値としている。

導関数の定義を用いて上式を変形すると、収支式は次式のようになる。

$$-\frac{J_s|_{z=z+\Delta z} - J_s|_{z=z}}{\Delta z} + J_{vb} - J_{vs} = 0 \quad \cdots(2.1.2)$$

$$\boxed{-\frac{dJ_s}{dz} + J_{vb} - J_{vs} = 0} \quad \cdots(2.1.3)$$

上式の表面拡散流束 J_s [#/(m·s)]は、Fick の法則を用いて次式で表される。

$$J_s = -D_s \frac{dn_s}{dz} \quad \cdots(2.1.4)$$

ただし、 n_s は表面溶質濃度[#/m²]であり、単位面積当たりの結晶表面に吸着されている溶質数を表す。

溶質流束 J_{vb} と J_{vs} は、溶質濃度を用いてそれぞれ次式のように表される。

$$J_{vb} = k_b C \quad \cdots(2.1.5)$$

$$J_{vs} = k_s n_s \quad \cdots(2.1.6)$$

ただし、 C は溶液相の溶質濃度 $[\#/m^3]$ 、 k_b は吸着速度定数 $[m/s]$ 、 k_s は脱着速度定数 $[1/s]$ 。

溶液と結晶表面の間で吸着平衡が成り立つと仮定すると、次式が成り立つ。

$$k_b C = k_s n_{s\infty} \quad [C = C_\infty (\text{homogeneous mixing})] \quad \cdots(2.1.7)$$

$$k_b C^* = k_s n_s^* \quad \cdots(2.1.8)$$

ただし、 C^* は溶液相の平衡飽和濃度 $[\#/m^3]$ 、 C_∞ は最大溶質濃度 $[\#/m^3]$ であり、溶質濃度 C に等しいものとする。 n_s^* は結晶表面上の平衡飽和濃度 $[\#/m^2]$ であり、単位面積当たりのステップに吸着されている溶質数を表す。 $n_{s\infty}$ は最大表面溶質濃度 $[\#/(m^2 \cdot s)]$ であり、ステップから十分に離れた位置($z=\infty$)での溶質濃度を表す。表面上に吸着された溶質を均一に混合することは困難であるため、位置 z での n_s を $n_{s\infty}$ と等値することはできない。

上の2式より k_s/k_b を消去する。

$$\frac{C}{C^*} = \frac{n_{s\infty}}{n_s^*} \quad \cdots(2.1.9)$$

液側と表面側の無次元過飽和度 σ と σ_s は、次式で表される。

$$\sigma = \frac{C - C^*}{C^*} \quad [C = C_\infty] \quad \cdots(2.1.10)$$

$$\sigma_s(z) = \frac{n_s(z) - n_s^*}{n_s^*} \quad \cdots(2.1.11)$$

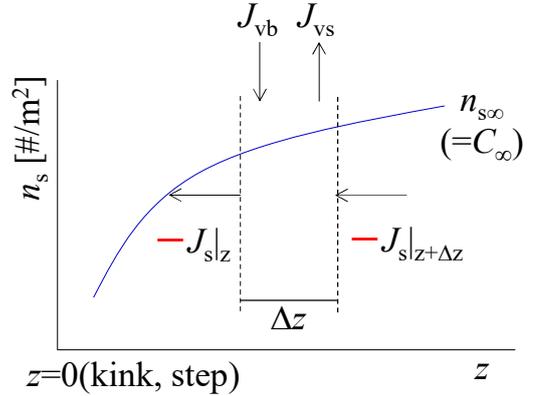
過飽和度分布関数 Ψ [-] を次式で定義する。

$$\Psi(z) \equiv \sigma - \sigma_s(z) \quad \cdots(2.1.12)$$

$$\Psi(z) = \frac{C - C^*}{C^*} - \frac{n_s - n_s^*}{n_s^*} \quad \cdots(2.1.13)$$

$$\Psi(z) = \frac{C}{C^*} - \frac{n_s}{n_s^*} \quad \cdots(2.1.14)$$

$$\Psi = \frac{n_{s\infty} - n_s}{n_s^*} \quad \left[\frac{C}{C^*} = \frac{n_{s\infty}}{n_s^*} \right] \quad \cdots(2.1.15)$$



微分収支式に J_s 、 J_{vb} 、 J_{vs} の式を代入すると、結晶表面上における無次元の過飽和度分布式が導かれる。

$$-\frac{d}{dz} \left[-D_s \frac{dn_s}{dz} \right] + k_b C - k_s n_s = 0 \quad \left[J_s = -D_s \frac{dn_s}{dz}, J_{vb} = k_b C, J_{vs} = k_s n_s \right] \quad \cdots(2.1.16)$$

$$D_s \frac{d^2 n_s}{dz^2} + k_s (n_{s\infty} - n_s) = 0 \quad [k_b C = k_s n_{s\infty}] \quad \cdots(2.1.17)$$

$$D_s \frac{d^2 (n_{s\infty} - n_s^* \Psi)}{dz^2} + k_s n_s^* \Psi = 0 \quad [n_s = n_{s\infty} - n_s^* \Psi] \quad \cdots(2.1.18)$$

$$0 - n_s^* D_s \frac{d^2 \Psi}{dz^2} + k_s n_s^* \Psi = 0 \quad \cdots(2.1.19)$$

$$D_s \frac{d^2 \Psi}{dz^2} = k_s \Psi \quad \cdots(2.1.20)$$

$$\frac{d^2 \Psi}{dz^2} = \frac{\Psi}{D_s \tau_s} \left[k_s = \frac{1}{\tau_s} \right] \quad \cdots(2.1.21)$$

$$\boxed{\frac{d^2 \Psi}{dz^2} = \frac{\Psi}{x_s^2}} \left[x_s = \sqrt{D_s \tau_s} \right] \quad \cdots(2.1.22)$$

上式は Bessel の微分方程式であり、厳密な一般解は Bessel 関数を用いて表されるが、ここでは次のようにして解く [文献 20]。上式は、元の関数を二回微分すると元の関数が再び現れる形の式になっている。そのような関数の候補として、指数関数が想起される。上式が二階の微分方程式であることから、解の候補は e^{-x} と e^x である。二つの解を重ね合わせると、上式の一般解は次式のようになる。

$$\Psi(z) = C_1 e^{-z/x_s} + C_2 e^{z/x_s} \quad \cdots(2.1.23)$$

ただし、 C_1 と C_2 は定数[-]。

2. 2 単一ステップ [文献 17-19, 21]

直線状の単一ステップを考える。ステップから十分に離れた位置($z=\pm\infty$)においては、 Ψ 式の n_s に $n_{s\infty}$ を代入すると $\Psi=0$ となることから、「 $z=\pm\infty$ のとき $\Psi=0$ 」が無次元過飽和度分布式に対する境界条件となる。定数 C_1 と C_2 について、 Ψ はステップの位置($z=0$)において最大となり、正負の方向に関わらずステップから離れるにしたがい減少する。このことを考慮すると、 $z>0$ において $C_2=0$ 、 $z<0$ において $C_1=0$ となる。 Ψ の微分方程式は、次式のように場合分けされる。

$$z>0 \text{ のとき } \Psi(z)_+ = C_1 e^{-z/x_s} \quad \cdots(2.2.1)$$

$$z<0 \text{ のとき } \Psi(z)_- = C_2 e^{z/x_s} \quad \cdots(2.2.2)$$

初期条件について、 $z=0$ のとき定数 $\Psi(0)$ をとることから、上式より次式が成り立つ。

$$C_1 = C_2 = \Psi(0) \quad \cdots(2.2.3)$$

定数 $\Psi(0)$ について、ステップの位置($z=0$)では、 $\sigma_s(z)$ の式の n_s が結晶表面上の平衡飽和濃度 n_s^* に相当することから、表面拡散の過飽和度 σ_s は近似的に 0 となる。このときの Ψ は、液側の無次元過飽和度 σ に等しくなることから、次式が導かれる。

$$\Psi(0) \approx \sigma \quad \cdots(2.2.4)$$

$\Psi(z)_+$ と $\Psi(z)_-$ の式に代入すると、単一ステップの過飽和度分布式を得る。

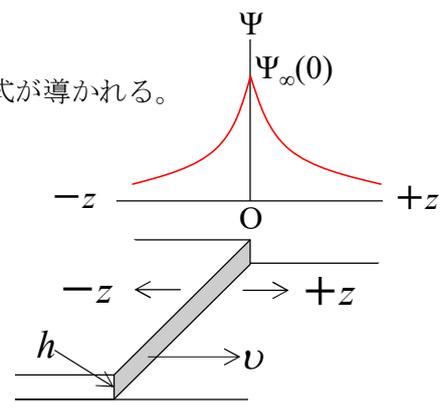
$$\Psi(z)_+ = \sigma e^{-z/x_s} \quad (z>0) \quad \cdots(2.2.5)$$

$$\Psi(z)_- = \sigma e^{z/x_s} \quad (z<0) \quad \cdots(2.2.6)$$

表面拡散流束 J_s の式より過飽和度分布関数 Ψ を含む表面拡散流束式が導かれる。

$$J_s = -D_s \frac{dn_s}{dz} \quad \cdots(2.2.7)$$

$$J_s = -D_s \frac{d(n_{s\infty} - n_s^* \Psi)}{dz} \left[n_s = n_{s\infty} - n_s^* \Psi \right] \quad \cdots(2.2.8)$$



$$J_s = -D_s \frac{dn_{s\infty}}{dz} + n_s^* D_s \frac{d\Psi}{dz} \quad \cdots(2.2.9)$$

$$J_s = n_s^* D_s \frac{d\Psi}{dz} \quad \left[-D_s \frac{dn_{s\infty}}{dz} = 0 \right] \quad \cdots(2.2.10)$$

$\Psi(z)_+$ または $\Psi(z)_-$ の式を代入して $z=0$ を用いると、正または負の方向からステップに流入する溶質の表面拡散流束 $J_{\text{single}\pm}$ [#/(m·s)]が導かれる。

$$J_{\text{single}+} = -\frac{n_s^* D_s \sigma}{x_s} \quad (z>0) \quad \cdots(2.2.11)$$

$$J_{\text{single}-} = \frac{n_s^* D_s \sigma}{x_s} \quad (z<0) \quad \cdots(2.2.12)$$

原点における表面拡散流束は、単位長さのステップに侵入する単位時間あたりの溶質量を意味する。

表面拡散の全溶質流束 J_{single} [#/(m·s)]は、上の2式を用いて次式のように導かれる。

$$J_{\text{single}} = (-J_{\text{single}+}) + (J_{\text{single}-}) \quad \cdots(2.2.13)$$

$$J_{\text{single}} = \frac{2n_s^* D_s \sigma}{x_s} \quad \cdots(2.2.14)$$

$$J_{\text{single}} = \frac{2D_s n_0 \sigma}{x_s} \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{kT}\right) \quad \left[n_s^* = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{kT}\right) \right] \quad \cdots(2.2.15)$$

$$J_{\text{single}} = \frac{2n_0 x_s \sigma}{\tau_s} \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{kT}\right) \quad \left[D_s = \frac{x_s^2}{\tau_s} \right] \quad \cdots(2.2.16)$$

$$J_{\text{single}} = 2n_0 x_s \sigma v \exp\left(-\frac{\Delta G_s + \Delta G_{\text{des}}}{kT}\right) \quad \left[\tau_s = \frac{1}{v} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{des}}}{kT}\right) \right] \quad \cdots(2.2.17)$$

ステップ前進速度 v_{single} [m/s]は、キンク 1 m²あたりに存在する溶質量 n_0 [# /m²]を用いて次式で表される。

$$v_{\text{single}} = \frac{J_{\text{single}}}{n_0} \quad \cdots(2.2.18)$$

$$v_{\text{single}} = 2x_s \sigma v \exp\left(-\frac{\Delta G_s + \Delta G_{\text{des}}}{kT}\right) \quad \cdots(2.2.19)$$

2. 3 平行ステップ群 [文献 17-19, 21]

直線状の平行ステップ群が λ [m]おきに等間隔に並んでいるものとする。間隔の中央を原点($z=0$)に定めると、 $z=\pm\lambda/2$ の位置にステップの両端が存在する。ステップにおける表面拡散の過飽和度 σ_s は 0 となることから、 Ψ は溶液側の過飽和度 σ に等しい。このことから、「 $z=\pm\lambda/2$ のとき $\Psi=\sigma$ 」が Ψ の微分方程式に対する境界条件となる。

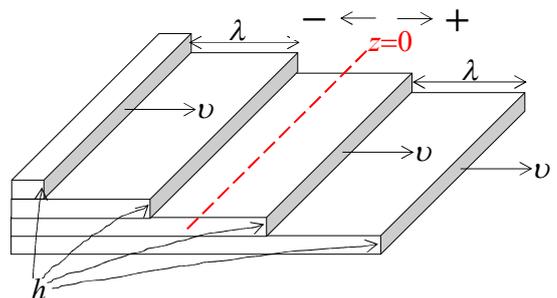
$$\Psi(z) = C_1 e^{-z/x_s} + C_2 e^{z/x_s} \quad \cdots(2.3.1)$$

$$z = +\lambda/2 \text{ のとき } \sigma = C_1 e^{-\lambda/2x_s} + C_2 e^{\lambda/2x_s} \quad \cdots(2.3.2)$$

$$z = -\lambda/2 \text{ のとき } \sigma = C_1 e^{\lambda/2x_s} + C_2 e^{-\lambda/2x_s} \quad \cdots(2.3.3)$$

$$(C_1 - C_2)(e^{-\lambda/2x_s} - e^{\lambda/2x_s}) = 0 \quad \cdots(2.3.4)$$

$$C_1 = C_2 [\equiv C_0] \quad (z \neq 0) \quad \cdots(2.3.5)$$



σ の式に代入すると、定数 C_0 を得る。

$$\sigma = C_0 e^{-\lambda/2x_s} + C_0 e^{\lambda/2x_s} \quad \cdots(2.3.6)$$

$$C_0 = \frac{\sigma}{e^{-\lambda/2x_s} + e^{\lambda/2x_s}} \quad \cdots(2.3.7)$$

Ψ の微分方程式の一般解、すなわち平行ステップ群の過飽和度分布式は次式のように導かれる。

$$\Psi(z) = C_0 e^{-z/x_s} + C_0 e^{z/x_s} = C_0 (e^{-z/x_s} + e^{z/x_s}) \quad \cdots(2.3.8)$$

$$\Psi(z) = \sigma \left[\frac{e^{-z/x_s} + e^{z/x_s}}{e^{-\lambda/2x_s} + e^{\lambda/2x_s}} \right] \left[C_0 = \frac{\sigma}{e^{-\lambda/2x_s} + e^{\lambda/2x_s}} \right] \quad \cdots(2.3.9)$$

$$\Psi(z) = \sigma \left[\frac{\cosh(z/x_s)}{\cosh(\lambda/2x_s)} \right] \left[\cosh z = \frac{e^z + e^{-z}}{2}, -\frac{\lambda}{2} \leq z \leq \frac{\lambda}{2} \right] \quad \cdots(2.3.10)$$

表面拡散流束 J_s の式に代入すると、正または負の方向からステップに流入する溶質の表面拡散流束 $J_{\text{parallel}\pm}$ [#/(m·s)] が導かれる。

$$J_{\text{parallel}\pm} = n_s^* D_s \sigma \frac{d}{dz} \left[\frac{\cosh(z/x_s)}{\cosh(\lambda/2x_s)} \right] \quad \cdots(2.3.11)$$

$$J_{\text{parallel}\pm} = \frac{n_s^* D_s \sigma}{\cosh(\lambda/2x_s)} \frac{d}{dz} [\cosh(z/x_s)] \quad \cdots(2.3.12)$$

$$J_{\text{parallel}\pm} = \frac{n_s^* D_s \sigma}{\cosh(\lambda/2x_s)} \frac{\sinh(z/x_s)}{x_s} \quad \cdots(2.3.13)$$

$$J_{\text{parallel}\pm} = \frac{n_s^* D_s \sigma}{x_s} \frac{\sinh(z/x_s)}{\cosh(\lambda/2x_s)} \quad \cdots(2.3.14)$$

ステップの位置 ($z = +\lambda/2$ または $-\lambda/2$) における表面拡散の全溶質流束 J_{parallel} [#/(m·s)] は、次式で表される。

$$J_{\text{parallel}} = (-J_{\text{parallel}+}) + (J_{\text{parallel}-}) = 2J_{\text{parallel}\pm} \quad \cdots(2.3.15)$$

$$J_{\text{parallel}} = \frac{2n_s^* D_s \sigma}{x_s} \frac{\sinh(\lambda/2x_s)}{\cosh(\lambda/2x_s)} \quad (z = +\lambda/2) \quad \cdots(2.3.16)$$

$$J_{\text{parallel}} = \frac{2n_s^* D_s \sigma}{x_s} \tanh \frac{\lambda}{2x_s} \quad \cdots(2.3.17)$$

$$J_{\text{parallel}} = \frac{2D_s n_0 \sigma}{x_s} \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{kT}\right) \tanh \frac{\lambda}{2x_s} \left[n_s^* = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{kT}\right) \right] \quad \cdots(2.3.18)$$

$$J_{\text{parallel}} = \frac{2n_0 x_s \sigma}{\tau_s} \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{kT}\right) \tanh \frac{\lambda}{2x_s} \left[D_s = \frac{x_s^2}{\tau_s} \right] \quad \cdots(2.3.19)$$

$$J_{\text{parallel}} = 2n_0 x_s \sigma v \exp\left(-\frac{\Delta G_s + \Delta G_{\text{des}}}{kT}\right) \tanh \frac{\lambda}{2x_s} \left[\tau_s = \frac{1}{v} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{des}}}{kT}\right) \right] \quad \cdots(2.3.20)$$

$$\boxed{J_{\text{parallel}} = J_{\text{single}} \tanh \frac{\lambda}{2x_s}} \left[J_{\text{single}} = 2n_0 x_s \sigma v \exp\left(-\frac{\Delta G_s + \Delta G_{\text{des}}}{kT}\right) \right] \quad \cdots(2.3.21)$$

ステップ前進速度 u_{parallel} [m/s]は、キルク 1 m^2 あたりに存在する溶質数 n_0 [#/ m^2]を用いて次式で表される。

$$u_{\text{parallel}} = \frac{J_{\text{parallel}}}{n_0} \quad \cdots(2.3.22)$$

$$u_{\text{parallel}} = 2x_s \sigma \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_s + \Delta G_{\text{des}}}{kT}\right) \tanh \frac{\lambda}{2x_s} \quad \cdots(2.3.23)$$

$$\boxed{u_{\text{parallel}} = u_{\text{single}} \tanh \frac{\lambda}{2x_s}} \quad \left[u_{\text{single}} = 2x_s \sigma \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_s + \Delta G_{\text{des}}}{kT}\right) \right] \quad \cdots(2.3.24)$$

補遺 3 二次元核成長

3. 1 二次元核生成 [文献 22-29]

二次元核生成速度 J_{2D} [#/($\text{m}^2 \cdot \text{s}$)]は、一次核発生速度と同様の手順で導かれる。

$$J_{2D} = \beta n_g^* Z \quad \left[Z \equiv \sqrt{\frac{Q}{2\pi kT}} \right] \quad \cdots(3.1.1)$$

溶質の二次元核クラスターへの衝突速度 β [m/s]は、溶液系の場合、溶質の表面拡散項を考慮して次式で表される。 [文献 30]

$$\beta = 2\pi \rho_g^* \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{sd}}}{kT}\right) \quad \cdots(3.1.2)$$

ただし、 ΔG_{sd} は表面拡散エネルギー(現在の安定な格子点から隣の安定な格子点へ移るのに必要なエネルギー)[J]、 ν は溶質の振動数[1/s]。

J_{2D} の式に代入する。

$$J_{2D} = 2\pi \rho_g^* N_T \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{sd}}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{2D}^*}{kT}\right) Z \quad \left[n_g^* = N_T \exp\left(-\frac{\Delta G_{2D}^*}{kT}\right), \Delta G_{2D}^* = \frac{v_m \pi h \gamma^2}{kT \ln(1+\sigma)} \right] \quad \cdots(3.1.3)$$

$$\boxed{J_{2D} = A_{2D} \exp\left(-\frac{\Delta G_{2D}^*}{kT}\right)} \quad \left[A_{2D} \equiv 2\pi \rho_g^* N_T \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{sd}}}{kT}\right) Z \right] \quad \cdots(3.1.4)$$

Z 因子は、次式のように導かれる。

$$Z = \sqrt{\frac{Q}{2\pi kT}} \quad \left[Q \equiv -\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{2D}}{\partial g^2}\right)_{g=g^*} \right] \quad \cdots(3.1.5)$$

$$Z = \sqrt{-\frac{\partial^2}{\partial g^2} \left[2\gamma \sqrt{g v_m \pi h} - g k T \ln(1+\sigma) \right]_{g=g^*} / 2\pi kT} \quad \left[\Delta G_{2D} \equiv 2\gamma \sqrt{g v_m \pi h} - g k T \ln(1+\sigma) \right] \quad \cdots(3.1.6)$$

$$Z = \sqrt{-\frac{\partial}{\partial g} \left[(\gamma \sqrt{v_m \pi h}) g^{-1/2} - k T \ln(1+\sigma) \right]_{g=g^*} / 2\pi kT} \quad \cdots(3.1.7)$$

$$Z = \sqrt{\frac{1}{2} \gamma \sqrt{v_m \pi h} (g^*)^{-3/2} / 2\pi kT} \quad \cdots(3.1.8)$$

$$Z = \frac{\pi^{-1/4}}{2} \sqrt{\frac{\gamma(\nu_m h)^{0.5} (g^*)^{-3/2}}{kT}} \quad \cdots(3.1.9)$$

$$Z = 0.376 \sqrt{\frac{\gamma(\nu_m h)^{0.5} (g^*)^{-3/2}}{kT}} \quad \cdots(3.1.10)$$

A_{2D} の式に代入する。

$$A_{2D} = 2.36 \rho_g^* N_T \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{sd}}{kT}\right) \sqrt{\frac{\gamma(\nu_m h)^{0.5} (g^*)^{-3/2}}{kT}} \quad \cdots(3.1.11)$$

3. 2 単一核成長 [文献 22, 30]

二次元核生成が起こるまでの待ち時間 t_w [s] が結晶表面全体を覆うまでの掃引時間 t_s [s] よりも十分に長い場合 ($t_w \gg t_s$)、二次元核が広がって表面全体を覆い尽くした後に次の二次元核が生成する単一核成長機構が支配的となる。このとき、結晶表面に対して垂直方向の成長速度 R_{2D} [m/s] は、次式で表される。

$$R_{2D} = J_{2D} A h \quad \cdots(3.2.1)$$

ただし、 A は二次元核によって覆われる結晶表面の全面積 [m^2]、 h は二次元核の厚み [m]。

二次元核生成速度 J_{2D} の式を代入する。

$$R_{2D} = 2\pi \rho_g^* N_T \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{sd}}{kT}\right) \exp\left[-\frac{\nu_m \pi h \gamma^2}{k^2 T^2 \ln(1+\sigma)}\right] Z A h \quad \cdots(3.2.2)$$

$$R_{2D} = 2\pi \frac{\nu_m \gamma}{kT \ln(1+\sigma)} N_T \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{sd}}{kT}\right) A h \exp\left[-\frac{\nu_m \pi h \gamma^2}{k^2 T^2 \ln(1+\sigma)}\right] \sqrt{\frac{1}{2} \gamma \sqrt{\nu_m \pi h} \left[\frac{\gamma^2 \nu_m \pi h}{[kT \ln(1+\sigma)]^2}\right]^{-3/2}} / 2\pi kT$$

$$\left[\rho_g^* = \frac{\nu_m \gamma}{kT \ln(1+\sigma)}, Z = \sqrt{\frac{1}{2} \gamma \sqrt{\nu_m \pi h} (g^*)^{-3/2}} / 2\pi kT, g^* = \frac{\gamma^2 \nu_m \pi h}{[kT \ln(1+\sigma)]^2} \right] \quad \cdots(3.2.3)$$

$$R_{2D} = \frac{K_1 K_2}{\ln(1+\sigma)} \sqrt{K_4 \left[\frac{\gamma^2 \nu_m \pi h}{[kT \ln(1+\sigma)]^2}\right]^{-3/2}} \exp\left[-\frac{K_3}{\ln(1+\sigma)}\right]$$

$$\left[K_1 \equiv 2\pi N_T \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{sd}}{kT}\right) A h, K_2 \equiv -\frac{\nu_m \gamma}{kT}, K_3 \equiv \frac{\nu_m \pi h \gamma^2}{k^2 T^2}, K_4 \equiv \frac{\gamma \sqrt{\nu_m \pi h}}{4\pi kT} \right] \quad \cdots(3.2.4)$$

$$R_{2D} = \frac{K_1 K_2}{\ln(1+\sigma)} \sqrt{K_5 \left[\ln(1+\sigma)\right]^{-2}}^{-3/2} \exp\left[-\frac{K_3}{\ln(1+\sigma)}\right] \left[K_5 \equiv K_4 \left(\frac{\gamma^2 \nu_m \pi h}{k^2 T^2}\right)^{-3/2} \right] \quad \cdots(3.2.5)$$

$$R_{2D} = \frac{K_6}{\ln(1+\sigma)} \left[\ln(1+\sigma)\right]^{3/2} \exp\left[-\frac{K_3}{\ln(1+\sigma)}\right] \left[K_6 \equiv K_1 K_2 \sqrt{K_5} \right] \quad \cdots(3.2.6)$$

$$R_{2D} = A_1 \left[\ln(1+\sigma)\right]^{1/2} \exp\left[-\frac{A_2}{\ln(1+\sigma)}\right] \left[A_1 \equiv \frac{K_6}{\ln(1+\sigma)}, A_2 \equiv K_3 \right] \quad \cdots(3.2.7)$$

$$R_{2D} = A_1 \sigma^{1/2} \exp\left(-\frac{A_2}{\sigma}\right) \quad (\sigma < 0.1) \quad \cdots(3.2.8)$$

3. 3 渦巻き成長

渦巻き成長速度 R_{spiral} [m/s]は、次式で表される。

$$R_{\text{spiral}} = D_1 \sigma^2 \tanh \frac{D_2}{\sigma} \left[D_1 \equiv \frac{h\nu \exp[-(\Delta G_s + \Delta G_{\text{des}})/kT]}{D_2}, D_2 \equiv \left(\frac{\lambda}{2x_s} \right) \sigma \right] \quad \cdots(3.3.1)$$

\tanh 項について、一般に次式が成り立つ。

$$\tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad \cdots(3.3.2)$$

$$\tanh x = x - \frac{x^3}{3} + \cdots \quad \cdots(3.3.3)$$

x が十分に大きいときは $\tanh x$ の定義式の x に無限大を代入する。あるいは、 x が十分に小さいときは Taylor 展開式の第一項を用いる。

$$\tanh x \approx 1 \quad \cdots(3.3.4)$$

$$\tanh x \approx x \quad \cdots(3.3.5)$$

低過飽和条件の場合 ($\sigma \ll D_2$)、次式が成り立つ。

$$\boxed{R_{\text{spiral}} \propto \sigma^2} \quad \cdots(3.3.6)$$

高過飽和条件の場合 ($\sigma \gg D_2$)、次式が成り立つ。

$$\boxed{R_{\text{spiral}} \propto \sigma} \quad \cdots(3.3.7)$$

渦巻き成長により描かれる模様をアルキメデスらせんを見なすと、ステップ間隔 λ [m] と無次元過飽和度 σ [-] の関係式を導くことができる。アルキメデスらせんの極方程式は、次式で定義される。

$$r = K\theta \quad \cdots(3.3.8)$$

ただし、 K は定数[-]、 r はらせん中心からの距離[m]、 θ は回転角[rad]。

渦巻き成長の開始点 O を中心とする曲率円の半径 ρ [m] は、曲率円上の二つの接点 A および B を結ぶ中心角 θ [rad] をなす扇形 OAB の弧長 Δl [m] を用いて表される。[文献 31]

$$\Delta l = 2\pi\rho \times \frac{\Delta\theta}{2\pi} = \rho\Delta\theta \quad \cdots(3.3.9)$$

$$\rho = \frac{\Delta l}{\Delta\theta} \quad \cdots(3.3.10)$$

微小弧長 Δl は、線分 AB を斜辺とする直角三角形の斜辺と見なすことができる。接点 A と B の直角座標をそれぞれ $A(x, y)$ 、 $B(x+\Delta x, y+\Delta y)$ とすると、三平方の定理より次式が成り立つ。

$$\Delta l = \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2} = \Delta x \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta y}{\Delta x} \right)^2} \quad \cdots(3.3.11)$$

曲率円上の点 A および点 B を通る接線と x 軸の間の角をそれぞれ α および β とするとき、微小角 $\Delta\theta$ はこれらの差に等しい。

$$\Delta\theta = \beta - \alpha \quad (\beta > \alpha) \quad \cdots(3.3.12)$$

上式の正接(tan)を取ると、加法定理を用いて次式のように導かれる。

$$\tan(\Delta\theta) = \tan(\beta - \alpha) = \frac{\sin(\beta - \alpha)}{\cos(\beta - \alpha)} \quad \cdots(3.3.13)$$

$$\tan(\Delta\theta) = \frac{\sin \beta \cos \alpha - \cos \beta \sin \alpha}{\cos \beta \cos \alpha + \sin \beta \sin \alpha} \quad \cdots(3.3.14)$$

$$\tan(\Delta\theta) = \frac{\sin \beta \cos \alpha - \cos \beta \sin \alpha}{\cos \beta \cos \alpha} \bigg/ \frac{\cos \beta \cos \alpha + \sin \beta \sin \alpha}{\cos \beta \cos \alpha} \quad \cdots(3.3.15)$$

$$\tan(\Delta\theta) = \frac{\tan \beta - \tan \alpha}{1 + \tan \beta \tan \alpha} \quad \cdots(3.3.16)$$

微小角 $\Delta\theta$ が十分に小さいとき、次式が成り立つ。

$$\tan(\Delta\theta) \approx \Delta\theta \quad [\tanh x \approx x] \quad \cdots(3.3.17)$$

正接項は、曲線 $y=f(x)$ を通る点 A および B の接線の傾きを表すことから、次式で表される。

$$\tan \alpha = f'(x) \quad \cdots(3.3.18)$$

$$\tan \beta = f'(x + \Delta x) \quad \cdots(3.3.19)$$

上の 3 式を $\tan(\Delta\theta)$ の式に代入する。

$$\Delta\theta = \frac{f'(x + \Delta x) - f'(x)}{1 + f'(x + \Delta x)f'(x)} \quad \cdots(3.3.20)$$

Δl の式と上式を曲率半径 ρ の式に代入する。

$$\rho = \Delta x \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta y}{\Delta x}\right)^2} \bigg/ \frac{f'(x + \Delta x) - f'(x)}{1 + f'(x + \Delta x)f'(x)} \quad \cdots(3.3.21)$$

$$\rho = [1 + f'(x + \Delta x)f'(x)] \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta y}{\Delta x}\right)^2} \bigg/ \frac{f'(x + \Delta x) - f'(x)}{\Delta x} \quad \cdots(3.3.22)$$

$$\rho = [1 + [f'(x)]^2] \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} \bigg/ \frac{df'(x)}{dx} \quad (\Delta x \rightarrow 0) \quad \cdots(3.3.23)$$

$$\rho = [1 + (f')^2] \sqrt{1 + (f')^2} / f'' \quad \cdots(3.3.24)$$

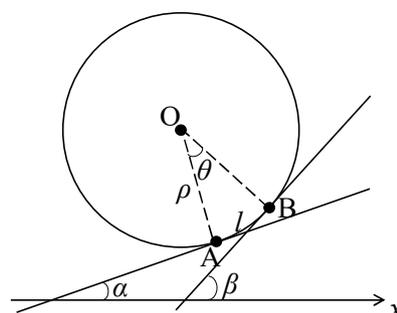
$$\boxed{\rho = \frac{[1 + (f')^2]^{3/2}}{f''}} \left[f' \equiv \frac{dy}{dx}, f'' \equiv \frac{d^2y}{dx^2} \right] \quad \cdots(3.3.25)$$

上式を極座標に変換する。直交座標 (x, y) を極座標 (r, θ) で表す。 **[文献 32]**

$$x = r \cos \theta \quad \cdots(3.3.26)$$

$$\frac{dx}{dr} = \cos \theta - r \sin \theta \left(\frac{d\theta}{dr} \right) \quad \cdots(3.3.27)$$

$$dx = (\cos \theta) dr - (r \sin \theta) d\theta \quad \cdots(3.3.28)$$



$$(dx)^2 = \cos^2 \theta (dr)^2 - 2r \cos \theta \sin \theta dr d\theta + r^2 \sin^2 \theta (d\theta)^2 \quad \cdots(3.3.29)$$

y についても同様に変形する。

$$y = r \sin \theta \quad \cdots(3.3.30)$$

$$\frac{dy}{dr} = \sin \theta + r \cos \theta \left(\frac{d\theta}{dr} \right) \quad \cdots(3.3.31)$$

$$dy = (\sin \theta) dr + (r \cos \theta) d\theta \quad \cdots(3.3.32)$$

$$(dy)^2 = \sin^2 \theta (dr)^2 + 2r \sin \theta \cos \theta dr d\theta + r^2 \cos^2 \theta (d\theta)^2 \quad \cdots(3.3.33)$$

$$(dx)^2 + (dy)^2 = (dr)^2 + r^2 (d\theta)^2 \quad \left[\sin^2 x + \cos^2 x = 1 \right] \quad \cdots(3.3.34)$$

$$1 + \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 = \left(\frac{dr}{dx} \right)^2 + r^2 \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 \quad \cdots(3.3.35)$$

ρ の式の分子を導く。

$$\left[1 + (f')^2 \right]^{3/2} = \left[\left(\frac{dr}{dx} \right)^2 + r^2 \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 \right]^{3/2} \quad \left[f' \equiv \frac{dy}{dx} \right] \quad \cdots(3.3.36)$$

$$\left[1 + (f')^2 \right]^{3/2} = \left[\left(\frac{dr}{dx} \right)^2 \left[1 + r^2 \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 \left(\frac{dx}{dr} \right)^2 \right] \right]^{3/2} \quad \cdots(3.3.37)$$

$$\left[1 + (f')^2 \right]^{3/2} = \left(\frac{dr}{dx} \right)^3 \left[1 + r^2 \left(\frac{d\theta}{dr} \right)^2 \right]^{3/2} \quad \cdots(3.3.38)$$

ρ の式の分母を導く。

$$f'' \equiv \frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left(\frac{dy}{dx} \right) = \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{dy}{dx} \right) \right] \frac{dr}{dx} \quad \cdots(3.3.39)$$

$$f'' = \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{dy}{dr} \cdot \frac{dr}{dx} \right) \right] \frac{dr}{dx} = \left[\left(\frac{dr}{dx} \right) \frac{d^2 y}{dr^2} + \left(\frac{dy}{dr} \right) \frac{d}{dr} \left(\frac{dr}{dx} \right) \right] \frac{dr}{dx} \quad \cdots(3.3.40)$$

$$f'' = \left[\left(\frac{dr}{dx} \right) \frac{d^2 y}{dr^2} + \left(\frac{dy}{dr} \right) \frac{d}{dr} \left[1 / \left(\frac{dx}{dr} \right) \right] \right] \frac{dr}{dx} = \left[\left(\frac{dr}{dx} \right) \frac{d^2 y}{dr^2} + \left(\frac{dy}{dr} \right) \left[- \frac{d^2 x}{dr^2} / \left(\frac{dx}{dr} \right)^2 \right] \right] \frac{dr}{dx} \quad \cdots(3.3.41)$$

$$f'' = \left[\left(\frac{dr}{dx} \right) \frac{d^2 y}{dr^2} - \left(\frac{dy}{dr} \right) \frac{d^2 x}{dr^2} \left(\frac{dr}{dx} \right)^2 \right] \frac{dr}{dx} \quad \cdots(3.3.42)$$

$$f'' = \left[\left(\frac{dr}{dx} \right)^2 \frac{d^2 y}{dr^2} - \left(\frac{dy}{dr} \right) \frac{d^2 x}{dr^2} \left(\frac{dr}{dx} \right)^3 \right] \quad \cdots(3.3.43)$$

$$f'' = \left(\frac{dr}{dx}\right)^3 \left[\left(\frac{dx}{dr}\right) \frac{d^2y}{dr^2} - \left(\frac{dy}{dr}\right) \frac{d^2x}{dr^2} \right] \quad \cdots(3.3.44)$$

分子の式と分母の式を ρ の式に代入する。

$$\rho = \left(\frac{dr}{dx}\right)^3 \left[1 + r^2 \left(\frac{d\theta}{dr}\right)^2 \right]^{3/2} / \left(\frac{dr}{dx}\right)^3 \left[\left(\frac{dx}{dr}\right) \frac{d^2y}{dr^2} - \left(\frac{dy}{dr}\right) \frac{d^2x}{dr^2} \right] \quad \cdots(3.3.45)$$

$$\rho = \left[1 + r^2 \left(\frac{d\theta}{dr}\right)^2 \right]^{3/2} / \left[\left(\frac{dx}{dr}\right) \frac{d^2y}{dr^2} - \left(\frac{dy}{dr}\right) \frac{d^2x}{dr^2} \right] \quad \cdots(3.3.46)$$

分母の微分項を $d\theta/dr$ の形に置き換える。

$$\frac{d^2x}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left[\cos\theta - r \sin\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right) \right] \quad \left[\frac{dx}{dr} = \cos\theta - r \sin\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right) \right] \quad \cdots(3.3.47)$$

$$\frac{d^2x}{dr^2} = -\sin\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right) - \left[\frac{d}{dr}(r \sin\theta) \right] \frac{d\theta}{dr} + r \sin\theta \left(\frac{d^2\theta}{dr^2}\right) \quad \cdots(3.3.48)$$

$$\frac{d^2x}{dr^2} = -\sin\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right) - \left[\sin\theta + r \cos\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right) \right] \frac{d\theta}{dr} + r \sin\theta \left(\frac{d^2\theta}{dr^2}\right) \quad \cdots(3.3.49)$$

$$\frac{d^2x}{dr^2} = -\sin\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right) - \left[\sin\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right) + r \cos\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right)^2 + r \sin\theta \left(\frac{d^2\theta}{dr^2}\right) \right] \quad \cdots(3.3.50)$$

$$\frac{d^2x}{dr^2} = -2\sin\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right) - r \cos\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right)^2 - r \sin\theta \left(\frac{d^2\theta}{dr^2}\right) \quad \cdots(3.3.51)$$

y の微分項についても同様に変形する。

$$\frac{d^2y}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left[\sin\theta + r \cos\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right) \right] \quad \left[\frac{dy}{dr} = \sin\theta + r \cos\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right) \right] \quad \cdots(3.3.52)$$

$$\frac{d^2y}{dr^2} = \cos\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right) + \left[\frac{d}{dr}(r \cos\theta) \right] \frac{d\theta}{dr} + r \cos\theta \left(\frac{d^2\theta}{dr^2}\right) \quad \cdots(3.3.53)$$

$$\frac{d^2y}{dr^2} = \cos\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right) + \left[\cos\theta - r \sin\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right) \right] \frac{d\theta}{dr} + r \cos\theta \left(\frac{d^2\theta}{dr^2}\right) \quad \cdots(3.3.54)$$

$$\frac{d^2y}{dr^2} = \cos\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right) + \cos\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right) - r \sin\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right)^2 + r \cos\theta \left(\frac{d^2\theta}{dr^2}\right) \quad \cdots(3.3.55)$$

$$\frac{d^2y}{dr^2} = 2\cos\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right) - r \sin\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right)^2 + r \cos\theta \left(\frac{d^2\theta}{dr^2}\right) \quad \cdots(3.3.56)$$

ρ の式の分母を変形する。

$$\left(\frac{dx}{dr}\right) \frac{d^2y}{dr^2} - \left(\frac{dy}{dr}\right) \frac{d^2x}{dr^2} = \left[\cos\theta - r \sin\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right) \right] \left[2\cos\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right) - r \sin\theta \left(\frac{d\theta}{dr}\right)^2 + r \cos\theta \left(\frac{d^2\theta}{dr^2}\right) \right] \quad \cdots(3.3.57)$$

$$-\left[\sin\theta + r\cos\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right)\right]\left[-2\sin\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right) - r\cos\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right)^2 - r\sin\theta\left(\frac{d^2\theta}{dr^2}\right)\right] \quad \cdots(3.3.58)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{dx}{dr}\right)\frac{d^2y}{dr^2} - \left(\frac{dy}{dr}\right)\frac{d^2x}{dr^2} &= \left[\cos\theta - r\sin\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right)\right]\left[2\cos\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right) - r\sin\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right)^2 + r\cos\theta\left(\frac{d^2\theta}{dr^2}\right)\right] \\ &+ \left[\sin\theta + r\cos\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right)\right]\left[2\sin\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right) + r\cos\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right)^2 + r\sin\theta\left(\frac{d^2\theta}{dr^2}\right)\right] \quad \cdots(3.3.59) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{dx}{dr}\right)\frac{d^2y}{dr^2} - \left(\frac{dy}{dr}\right)\frac{d^2x}{dr^2} = \left[\begin{aligned} &2\cos^2\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right) - r\sin\theta\cos\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right)^2 + r\cos^2\theta\left(\frac{d^2\theta}{dr^2}\right) \\ &-2r\sin\theta\cos\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right)^2 + r^2\sin^2\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right)^3 - r^2\sin\theta\cos\theta\left(\frac{d^2\theta}{dr^2}\right)\left(\frac{d\theta}{dr}\right) \end{aligned} \right]$$

$$+ \left[\begin{aligned} &2\sin^2\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right) + r\sin\theta\cos\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right)^2 + r\sin^2\theta\left(\frac{d^2\theta}{dr^2}\right) \\ &+2r\sin\theta\cos\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right)^2 + r^2\cos^2\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right)^3 + r^2\sin\theta\cos\theta\left(\frac{d^2\theta}{dr^2}\right)\left(\frac{d\theta}{dr}\right) \end{aligned} \right] \quad \cdots(3.3.60)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{dx}{dr}\right)\frac{d^2y}{dr^2} - \left(\frac{dy}{dr}\right)\frac{d^2x}{dr^2} &= \left[2\cos^2\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right) + r\cos^2\theta\left(\frac{d^2\theta}{dr^2}\right) + r^2\sin^2\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right)^3\right] \\ &+ \left[2\sin^2\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right) + r\sin^2\theta\left(\frac{d^2\theta}{dr^2}\right) + r^2\cos^2\theta\left(\frac{d\theta}{dr}\right)^3\right] \quad \cdots(3.3.61) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{dx}{dr}\right)\frac{d^2y}{dr^2} - \left(\frac{dy}{dr}\right)\frac{d^2x}{dr^2} = 2\left(\frac{d\theta}{dr}\right) + r^2\left(\frac{d\theta}{dr}\right)^3 + r\left(\frac{d^2\theta}{dr^2}\right) \quad \cdots(3.3.62)$$

ρ の式の分母に代入すると、極座標基準の曲率半径 ρ [m] を得る。

$$\rho = \frac{\left[1 + r^2(\theta')^2\right]^{3/2}}{2\theta' + r^2(\theta')^3 + r\theta''} \quad \left[\theta' \equiv \frac{d\theta}{dr}, \theta'' \equiv \frac{d^2\theta}{dr^2}\right] \quad \cdots(3.3.63)$$

アルキメデスらせんの極方程式を代入する。

$$\rho = \frac{\left[1 + K^2\theta^2(1/K)^2\right]^{3/2}}{2(1/K) + K^2\theta^2(1/K)^3 + 0} = \frac{\left[1 + \theta^2\right]^{3/2}}{(2 + \theta^2)/K} \quad [r = K\theta] \quad \cdots(3.3.64)$$

上式に原点の条件 $\theta=0$ を代入すると、らせん中心における曲率半径 ρ_c [m] を得る。

$$\rho_c = \frac{K}{2} \quad \cdots(3.3.65)$$

らせん上のある位置 (r_1, θ_1) とそこから一周成長した位置 $(r_2, \theta_1 + 2\pi)$ の関係は、次式で表される。

$$r_1 = K\theta \quad \cdots(3.3.66)$$

$$r_2 = K(\theta + 2\pi) \quad \cdots(3.3.67)$$

上式の差をとると、ステップ間隔 λ [m] を得る。

$$\lambda = 2\pi K \quad [\lambda \equiv r_2 - r_1] \quad \cdots(3.3.68)$$

$$\lambda = 4\pi\rho_c \left[\rho_c = \frac{K}{2} \right] \quad \cdots(3.3.69)$$

曲率半径 ρ_c を二次元核の臨界半径 ρ_g^* とみなすと、現象が反映されたステップ間隔 λ [m] と現象が反映されたアルキメデスらせんの極方程式を得る。

$$\lambda = \frac{4\pi v_m \gamma}{kT\sigma} \left[\rho_c (= \rho_g^*) = \frac{v_m \gamma}{kT\sigma}, \sigma < 0.1 \right] \quad \cdots(3.3.70)$$

$$K = \frac{2v_m \gamma}{kT\sigma} \quad [K = 2\rho_c] \quad \cdots(3.3.71)$$

$$r = \left(\frac{2v_m \gamma}{kT\sigma} \right) \theta \quad [r = K\theta] \quad \cdots(3.3.72)$$

3. 4 付着成長 [文献 33, 34]

結晶面の角が崩壊してできるようなキंकの個数密度が高い特異面では、溶液相の溶質は表面拡散を経ることなく直接的にキंकに取り込まれる。このような条件では、結晶相に取り込まれるまでに溶質が経験するエネルギー障壁はほぼ最小となり、成長速度はほぼ最大となる。

溶液相の溶質が脱溶媒和エネルギー ΔG_{desol} [J] の障壁を乗り越えてキंकへ飛び込む頻度 ω_{ad} [1/s] は、次式で表される。

$$\omega_{\text{ad}} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{desol}}}{kT}\right) \quad \cdots(3.4.1)$$

ただし、 ν は溶質の振動数 [1/s]。

溶液相の過飽和度を $\Delta C \equiv C - C^*$ [# / m³] とすると、単位面積当たりのキंक近傍の溶質濃度 n [# / m²] は、溶質の飛び込み距離 l_s [m] を用いて次式で表される。

$$n = l_s \Delta C \quad \cdots(3.4.2)$$

式(3.4.1)と上式を乗じると、溶液相からキंकへ飛び込む溶質流束 J [# / (m² · s)] が導かれる。

$$J_{\text{ad}} = a \Delta C \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{desol}}}{kT}\right) \quad [l_s \equiv a] \quad \cdots(3.4.3)$$

上式を無次元過飽和度 σ [-] を用いて表すと、次式のようになる。

$$J_{\text{ad}} = a C^* \sigma \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{desol}}}{kT}\right) \quad \cdots(3.4.4)$$

上式に分子一個の体積 v_m [m³ / #] を乗じると、付着成長速度 R_{ad} [m / s] を得る。(Wilson-Frenkel の式)

$$R_{\text{ad}} = v_m a C^* \sigma \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{desol}}}{kT}\right) \quad \cdots(3.4.5)$$

補遺 4 不純物存在下における結晶成長

曲げられたステップの前進速度 v_p [m/s] は、無次元過飽和度分布式を解くことで導かれる。[文献 18]

$$\frac{d^2\Psi}{dz^2} = \frac{\Psi}{x_s^2} \left[\Psi(z) \equiv \sigma - \sigma_s(z) \approx \frac{n_{s\infty} - n_s(z)}{n_s^*} \right] \quad \cdots(4.1)$$

$$\Psi(z) = C_1 e^{-z/x_s} + C_2 e^{z/x_s} \quad \cdots(4.2)$$

いま、曲げられたステップでの結晶成長を二次元核成長とみなす。曲率半径 ρ の二次元核の島の中心を原点とすると、単一ステップの場合と同様、「 $z=\pm\infty$ のとき $\Psi=0$ 」が上式に対する境界条件となる。過飽和度分布関数 Ψ は、ステップの位置 ($z=\pm\rho$)、すなわち二次元核の島の両端において最大となり、正負の方向に関わらずステップから離れるにしたがい減少する。このときの過飽和度分布式は、単一ステップの場合と同様、次式で表される。

$$z>0 \text{ のとき } \Psi(z)_+ = C_1 e^{-z/x_s} \quad \cdots(4.3)$$

$$z<0 \text{ のとき } \Psi(z)_- = C_2 e^{z/x_s} \quad \cdots(4.4)$$

初期条件について、 $z=\pm\rho$ のとき定数 $\Psi(\pm\rho)$ をとることから、次式が成り立つ。

$$z=+\rho \text{ のとき } \Psi(+\rho) = C_1 e^{-\rho/x_s} \quad \cdots(4.5)$$

$$z=-\rho \text{ のとき } \Psi(-\rho) = C_2 e^{-\rho/x_s} \quad \cdots(4.6)$$

上式より、定数 C_1 と C_2 を得る。

$$C_1 = C_2 = \Psi(\rho) e^{\rho/x_s} \quad [\Psi(+\rho) = \Psi(-\rho) \equiv \Psi(\rho)] \quad \cdots(4.7)$$

定数 $\Psi(\rho)$ について、ステップの位置 ($z=\pm\rho$) では近似的に 0 とみなせるが、導出手順の都合上、ここではあえて $\Psi(\rho)$ のままにしておく。

$$\Psi(z)_+ = [\Psi(\rho) e^{\rho/x_s}] e^{-z/x_s} \quad (z>0) \quad \cdots(4.8)$$

$$\Psi(z)_- = [\Psi(\rho) e^{\rho/x_s}] e^{z/x_s} \quad (z<0) \quad \cdots(4.9)$$

表面拡散流束 J_s の式に上式を代入して $z=+\rho$ と $-\rho$ を代入すると、正または負の方向から曲げられたステップに流入する溶質の表面拡散流束 $J_{\rho+}$ と $J_{\rho-}$ [#/(m·s)] が導かれる。

$$J_s = n_s^* D_s \frac{d\Psi}{dz} \quad \cdots(4.10)$$

$$J_{\rho+} = - \left[\frac{n_s^* D_s \Psi(\rho) e^{\rho/x_s}}{x_s} \right] e^{-\rho/x_s} \quad [z=+\rho] \quad \cdots(4.11)$$

$$J_{\rho+} = - \frac{n_s^* D_s \Psi(\rho)}{x_s} \quad \cdots(4.12)$$

$$J_{\rho-} = \left[\frac{n_s^* D_s \Psi(\rho) e^{\rho/x_s}}{x_s} \right] e^{-\rho/x_s} \quad [z=-\rho] \quad \cdots(4.13)$$

$$J_{\rho-} = \frac{n_s^* D_s \Psi(\rho)}{x_s} \quad \cdots(4.14)$$

曲げられたステップに流入する溶質の全表面拡散流束 J_p [#/(m·s)] は、次式で表される。

$$J_p = (-J_{\rho+}) + (J_{\rho-}) \quad \cdots(4.15)$$

$$J_p = \frac{2n_s^* D_s \Psi(\rho)}{x_s} \quad \cdots(4.16)$$

単一ステップの場合と同様の手順にしたがうと、曲げられたステップの前進速度 v_p [m/s] と単一ステップの前進速度 v_{single} [m/s] を得る。

$$v_p = 2x_s \Psi(\rho) v \exp\left(-\frac{\Delta G_s + \Delta G_{\text{des}}}{kT}\right) \quad \cdots(4.17)$$

$$v_{\text{single}} = 2x_s \Psi(0) v \exp\left(-\frac{\Delta G_s + \Delta G_{\text{des}}}{kT}\right) \quad [\Psi(0) \equiv \sigma] \quad \cdots(4.18)$$

前述した単一ステップ速度の解析では、ステップの位置 ($z=0$) で $\Psi(0)$ を近似的に σ と置いて解析を進めたが、定数 $\Psi(\rho)$ と区別するために定数 $\Psi(0)$ のままとした。

上の2式の比を取る。

$$\frac{v_p}{v_{\text{single}}} = \frac{\Psi(\rho)}{\Psi(0)} \quad \cdots(4.19)$$

$$\frac{v_p}{v_{\text{single}}} = \frac{\sigma - \sigma_s(\rho)}{\sigma - \sigma_s(0)} \quad [\Psi(z) \equiv \sigma - \sigma_s(z)] \quad \cdots(4.10)$$

$$\frac{v_p}{v_{\text{single}}} = \frac{\sigma[1 - \sigma_s(\rho)/\sigma]}{\sigma[1 - \sigma_s(0)/\sigma]} \quad \cdots(4.11)$$

$$\frac{v_p}{v_{\text{single}}} = 1 - \frac{\sigma_s(\rho)}{\sigma} \quad [\sigma_s(0) \ll \sigma] \quad \cdots(4.12)$$

二次元核の曲率半径 ρ_g^* を用いると、曲率半径を関数とする曲げられたステップの前進速度 v [m/s] を得る。

$$\frac{v_p}{v_{\text{single}}} = 1 - \left(\frac{v_m \gamma}{kT \rho} / \frac{v_m \gamma}{kT \rho_c} \right) \quad \left[\sigma_s(\rho) = \frac{v_m \gamma}{kT \rho}, \sigma = \frac{v_m \gamma}{kT \rho_c}, \sigma < 0.1 \right] \quad \cdots(4.13)$$

$$v = v_0 \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho} \right) \quad [v \equiv v_p, v_0 \equiv v_{\text{single}}] \quad \cdots(4.14)$$

ただし、 ρ_c は二次元核の臨界半径[m]、 v は不純物溶存下でのステップ前進速度[m/s]、 v_0 は純粋溶液中のステップ前進速度[m/s]。

参考文献

- [1] 黒田登志雄; 結晶は生きている, サイエンス社(1984), 第3章 結晶の成長機構(pp.84-166)
- [2] M. Ohara and R. Reid; Modeling crystal growth rates from solution, Prentice-Hall(1973), pp.19-45
- [3] J.W. Mullin; Crystallization 4th Ed., Butterworth-Heinemann(2001), p.219
- [4] 後藤芳彦; 結晶成長(材料学シリーズ), 内田老鶴圃(2003), pp.85-95
- [5] N. Kubota and J.W. Mullin; *J. Crystal Growth*, **152**, 203-208 (1995)
- [6] N. Kubota, M. Yamada, Y. Fujisawa and M. Yokota; *J. Chem. Eng. Japan*, **29**, 642-647 (1996)
- [7] J.W. Mullin; Crystallization 4th ed., Butterworth-Heinemann (2001), pp.253-260
- [8] 久保田徳昭, 松岡正邦; 改訂 分かり易い晶析操作, 分離技術会(2009), pp.30-35
- [9] 久保田徳昭; 分かり易いバッチ晶析, 分離技術会(2010), pp.106-111
- [10] 久保田徳昭, 平沢 泉, 小針昌則; 晶析工学, 東京電機大学出版局(2016), pp.63-70
- [11] P.W. Atkins, 千原秀昭(訳), 中村亘男(訳); アトキンス物理化学 第4版(下), 東京化学同人, pp.1323-1324 (1980)
- [12] 久保田徳昭, 松岡正邦, 改訂・分かり易い晶析操作, 分離技術会, 第II部 (2009)

- [13] 技術情報会編; 分離プロセスの最適化とスケールアップの進め方(2019), pp.153-165
- [14] 田崎晴明; ブラウン運動と非平衡統計力学, <http://www.gakushuin.ac.jp/~881791/docs/BMNESM.pdf>
- [15] 齋藤幸夫; 結晶成長, 裳華房, pp.115-119 (2002)
- [16] M. Ohara and R. Reid; Modeling crystal growth rates from solution, Prentice-hall Inc., pp.226-228 (1973)
- [17] W.K. Burton, N. Cabrera and F.C. Frank; *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A243**, 299-358 (1951)
- [18] M. Ohara and R. Reid; Modeling crystal growth rates from solution, Prentice-hall Inc., pp.135-203 (1973)
- [19] 中井 資; 晶析工学(ケミカルエンジニアリングシリーズ 9), 培風館(1986), pp.53-65
- [20] 佐野 理; キーポイント微分方程式, 岩波書店, pp.67-72 (1993)
- [21] 黒田登志雄; 結晶の成長の機構と形, 物性研究, **39**, 7-63 (1982)
- [22] M. Ohara and R. Reid; Modeling crystal growth rates from solution, Prentice-Hall(1973), pp.19-45
- [23] A.C. Zettlenmoyer (Ed.); Nucleation, Marcel dekker Inc., New York (1969), pp.151-308
- [24] 高橋幹二; エアロゾル学の基礎, 森北出版(2003), pp.167-170
- [25] 粉体工学会編; 粉体の生成(粉体工学叢書 第2巻), 日刊工業新聞社(2005), pp.71-76
- [26] 大川章哉; 結晶成長(応用物理学選書 2), 裳華房(1977), pp.16-23
- [27] 後藤芳彦; 結晶成長(材料学シリーズ), 内田老鶴圃(2003), pp.72-85
- [28] 木村達人; 固液接触と核生成の分子動力学, 東京大学博士論文(2001), pp.5-8
- [29] 小山敏幸; 核生成理論のまとめと一考察,
<http://tkoyama.web.nitech.ac.jp/docs/nucleation/nucleation1.pdf> (2019年8月15日閲覧)
- [30] 黒田登志雄; 結晶は生きている, サイエンス社, pp.128-136 (1984)
- [31] Epii's physics notes, 曲率と曲率半径, <https://www.epii.jp/articles/note/math/curvature> (2019年8月15日閲覧)
- [32] M. Ohara and R. Reid; Modeling crystal growth rates from solution, Prentice-hall Inc., pp.191-194 (1973)
- [33] 黒田登志雄; 結晶は生きている, サイエンス社, pp.86-94 (1984)
- [34] 齋藤幸夫; 結晶成長, 裳華房, pp.48-50 (2002)

令和元(2019)年8月20日作成

令和元(2019)年8月25日訂正

令和元(2019)年9月4日訂正

令和3(2021)年9月3日訂正