

α -Ag₂S におけるラフニング転移と硫黄の表面凝縮

大 鉢 忠

同志社大学工学部電子工学科 〒602 京都市上京区烏丸今出川

(1982年2月24日 受理)

Roughening Transition and Condensation of Sulphur on
Electronic and Ionic Mixed Superionic Conductor α -Ag₂S

Tadashi OHACHI

Department of Electronics, Doshisha University Kyoto 602

(Received 24 Feb.)

Experimental observation of the equilibrium and kinetic roughening transitions of α -Ag₂S is shown. The equilibrium transition temperatures for {110} and {100} are 530°C and 480°C respectively. This special growth system with solid/vapor (or liquid) reaction is only applicable to systems of electronic and ionic mixed superionic conductors such as α -Ag₂S. Previous experimental research on the roughening transition was reviewed.

The condensation of sulphur vapor to {110} faces of an α -Ag₂S crystal is also shown. Thin film shows the change of color due to interference of the changing film thickness. Thin film is different from thick film which has bulk liquid properties.

1. はじめに

ラフニング転移 (roughening transition) は、熱平衡状態において、結晶表面の温度を上げていくと、原子的なスケールで見て平坦な結晶平面が、凹凸のある (荒れた) 表面に急激に転移する現象をいう。これは最初に Burton と Cabrera によって提案された考え方¹⁾、結晶成長理論にとって重要なものであると同時に、界面の性質を論じる基礎理論にとっても重要なもので、多くの研究が行われてきている。最近、このラフニング転移はランダウ流のオーダーパラメータが存在しない、低次元系における相転移の一種として認識されるようになってきた。また、くり込み理論を使って理論的にラフニング転移の存在が証明され、BCF 理論²⁾ 以降提案された多くの理論との対応がつけられている³⁾。

ラフニング転移は表面自身の性質でありながら、ラフニング転移温度 T_R の上下における結晶成長機構のちがいや、結晶のモルフォロジー変化に影響を与えるところから、結晶成長の問題として研究されてきた訳である。

ラフニング転移は BCF 理論で示されたような熱平衡状態における equilibrium roughening transition と結

晶が成長している場合のように非熱平衡状態における kinetic roughening transition (非平衡ラフニング) とがある。前者は平坦面 (F 面*) の種類により、異なる T_R を持ち、面に平行な PBC ベクトルの数とその結合エネルギーの大きさによって変わり⁴⁾、低指数面の一番安定な F 面の T_R が一番高い。この一番高い値をその結晶の T_R と呼ぶことが多い。後者の場合は熱平衡における T_R 以下においても結晶成長の駆動力が大きいと荒れた面が実現されることが、最初、モンテカルロ法によるコンピュータシミュレーションによって示された⁵⁾。

ラフニング転移に関する実験として知られているものは、成長速度と過飽和度との関係が非線型より線型に変わる所を実測したり、コンピュータによるシミュレーションを行ったりするものと、熱平衡におけるモルフォロジー変化を観察するものとの二種類がある。前者につい

* F 面とは Hartman と Perdok によって定義された周期的結合鎖 PBC ベクトル (periodic bond chain 略して PBC と呼ぶ) を 2 本以上ふくむ flat face のことである。他に 1 本含む S 面 (stepped face), 全く含まない K 面 (kinked face) がある。(Acta Cryst.) 8(1955) 49, 521, 525)

では水溶液からの成長に限られ⁶⁾、後者についても T_R の低い物質に限定されている。また、熱平衡状態を実現させることの困難さ、さらに結晶成長温度に制限があること等によって報告例は数少なく、次に示すものが知られている程度である。

モルフォロジーに関係した最初の実験は、融液成長界面を融解エントロピーを用いて論じた Jackson⁷⁾ によるものである。気相との平衡にあるラフニング転移として Pavlovskaya と Nenow によるディフェニル⁸⁾、ナフタリン⁹⁾、テトラブロムメタン¹⁰⁾ の負結晶 (空隙) の実験 Jackson と Miller による C_2Cl_6 と NH_4Cl ¹¹⁾、Pavlovskaya の $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ¹²⁾、Nenow と Stoyanova による氷¹³⁾ がある。水溶液との平衡にある系として Bourne と Davey によるヘキサメチレンテトラミン¹⁴⁾、Human らによるビフェニル¹⁵⁾、フラックス成長のガーネットに対する Tolksdorf と Bartels¹⁶⁾ があり、その他にも合金 Zn-In 系についての Passerone と Eustathopoulos¹⁷⁾、 ^4He と超流動体界面の Avron 達¹⁸⁾ による研究等がある。さらに他の多くの系における実験データの集積が望まれる所である。

硫化銀の高温相 $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ は銀イオン伝導率が大きく、電子イオン混合超イオン導電体と呼ばれ、固体内の銀原子の拡散係数が大きく、固相/気相 (固相/液相) 反応を用いて結晶成長¹⁹⁾ を行わせることが可能な物質である。この物質はラフニング転移に関する実験を行うのに適した系としていくつかの特徴を持っている。即ち成長温度を広い範囲にわたって変えること、銀原子の拡散係数が大きいことによって熱平衡状態への緩和時間が短いこと、成長温度が $180^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 、透明石英管にヒーターを巻いた電気炉を利用でき、成長過程の観察が可能なことなどである。ラフニング転移に関する実験を行うのに適した実験系といえる。

さらに、結晶表面に関係したものの一つとして、表面への気体の凝縮についてもふれておく。最近、Ebner は不均一系の多体問題として、表面への液または固相膜の吸着の理論計算を行い、薄い膜と厚い膜の相転移を予想している²⁰⁾。これとは別に、黒田により、氷結晶表面上の凝似液体層の厚みと温度との関係が計算され、雪結晶のモルフォロジー変化の説明がされ²¹⁾、結晶表面における二次元液体の物性が問題となっている。我々のラフニング転移の実験装置は、硫黄の蒸気圧を高めることによって、硫黄凝縮の実験にも利用できる。表面において液滴を作ような厚い液層と、薄い液層との存在することが観察されたのでその結果についても紹介する。

2. 実験法

2.1 $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ の物性

Ag-S 系の相図は Skinner²²⁾ によって与えられており、 Ag_2S の低温相は単斜晶 (空間群 $P2_1/C$) で、硫黄共存のもとでは $177.8 \pm 0.7^\circ\text{C}$ 、銀共存のもとでは $176.3 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で²³⁾ 体心立方格子の超イオン導電体相 α 相へ相転移をする。 α 相の格子定数は 250°C において $4.88 \pm 0.02 \text{ \AA}$ 、 $Z=2$ ²⁴⁾、さらに α 相は硫黄共存のもとで 622°C 、銀共存のもとで 586°C での α' 相へ相転移をし、融点は 838°C である。硫黄および銀との共融温度はそれぞれ 740°C と 804°C である²⁵⁾。

実験に用いる α 相は中性子線回折によって構造が精密に決定されている²⁵⁾。それによると銀原子は硫黄の体心立方格子の四面体空隙の一部を占め、異方性を有する非調和熱振動を行っている。また、約 200°C 以上の温度における Ag 原子の分布を示す部分フーリエ像が Fig. 1 のようになることが報告されている。このことより銀原子のモデルとして格子液体モデルが考えられている。

$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ の電子伝導、イオン伝導および Ag^+ イオン拡散については横田、宮谷、岡崎らによって研究され²⁶⁾、電子と銀イオンの両極性拡散にもとづく銀原子としての化学拡散係数、熱拡散係数も測定されている²⁷⁾。

熱力学的なデータの一つとして

$$\text{Ag(s)}/\text{AgI(s)}/\text{Ag}_2\text{S(s)}/\text{S(l)}, \text{C}$$

なるガルバニ電池の起電力 E は温度 $T[\text{K}]$ に対して

$$E = 151.9 + 0.161T \quad [\text{mV}] \quad (1)$$

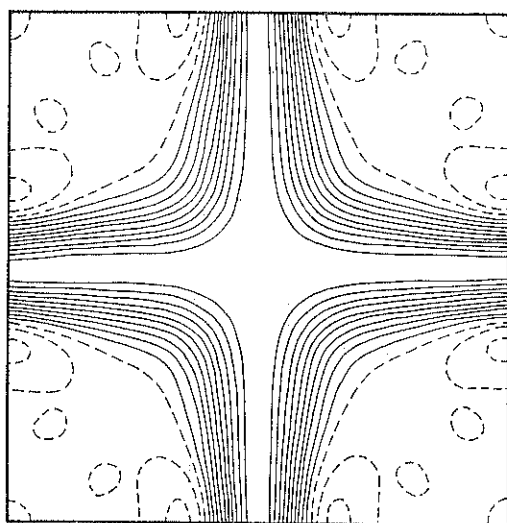


Fig. 1 Partial Fourier synthesis of silver scattering density in $(x, 0, z)$ plane of $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ at 325°C by neutron diffraction after Cava et al.⁽²⁵⁾

と与えられている²⁸⁾。これは



なる反応の標準自由エネルギー変化 ΔF° と

$$\Delta F^\circ = -2eE \quad (3)$$

なる関係があるため

$$\begin{aligned} \Delta F^\circ &= -(0.3038 + 0.000322T) \text{ [eV]} \\ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \end{aligned} \quad (4)$$

より ΔH° , ΔS° がそれぞれ -0.3038 [eV], 3.22×10^{-4} [eV/K] と与えられる。

2.2 固相/気相 (固相/液相) 界面反応による結晶成長¹⁹⁾

Fig. 2 に示すように、成長系は銀原子を供給する部分(I)、銀原子が固体中を輸送される Ag_2S (II)、成長界面(III)、硫黄分子が気相輸送される部分(IV)、硫黄蒸気を供給する部分(V)から成っており、閉じた結晶成長系を作っている。(I)において、銀原子を系に供給する

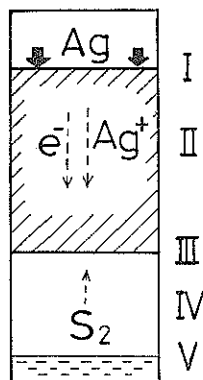


Fig. 2 The crystal growth system with solid/vapor(or liquid) reaction. I. is the part of the injection of silver atoms. II. is $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ where the solid state diffusion of silver atoms occurs. III. is the growth interface. IV. is the part of sulphur transport. V. is the sulphur reservoir.

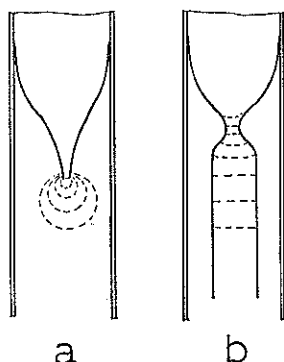


Fig. 3 Growth modes; (a) is the space mode and (b) is the capillary mode.

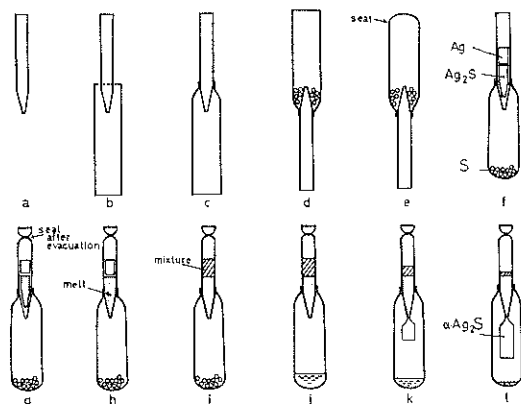


Fig. 4 The preparation process for the quartz ampoule and the growth process.

方法には高温での金属銀の溶解, Ag_2S の熱分解, $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{Pt}$ なるガルバニ電池に電流を流すことによる電気化学的方法がある。電気化学的方法は AgI の融点が低いので 300°C 以下での実験にのみ有効であるが、定量的である。(III)の成長部では



にてせめされる界面反応が起こることになるが、微視的な反応過程は明らかでない。成長部の状態によって **Fig. 3** に示すように、空間成長モードと細管成長モードがあり、前者は平衡形のラフニング転移の実験に、後者は非平衡のラフニング転移の実験に利用される。

硫黄蒸気の量は(V)の液体硫黄の温度によって変化させた。平衡蒸気圧は 189°C で、1 Torr, 327°C で、100 Torr, 445°C で 760 Torr である。 $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ の成長部の温度を硫黄源の温度より低くすると、表面に硫黄の凝縮層を観察することができる。

実験は **Fig. 3** に示したように成長部を二重にした透明石英管 (内径 10 mm) に試料を入れて **Fig. 4** に示す様に真空封入し、透明なたて型の電気炉中につすことによって行い、外部より、望遠レンズにペローズを付けた接写カメラにて成長過程を観察した。

温度測定には電気炉の内壁に取り付けた C-A 熱電対を用い、PID 制御により温度制御を行った。また電気炉としては **Fig. 2** の I, III, V の三つの領域が温度が独立に変化させるものを用いた。結晶成長界面の真の温度と熱電対の温度との差は較正していない。

3. 平衡ラフニング転移

二重石英成長管の内部先端を細くして、空間成長を可能にした系で、成長した結晶の寸法もあまり大きくならないようにした場合の結果を **Fig. 5** に示す。(a)はあ

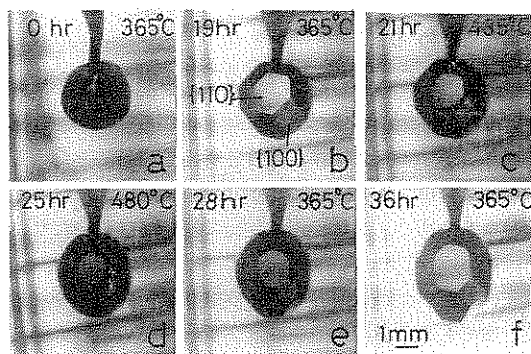


Fig. 5 Equilibrium roughening transition process. (b) shows the equilibrium form at 365°C of α -Ag₂S.

らはじめ 600°C で成長させた球状結晶を 365°C に保ち蒸気供給のための液体硫黄温度も 365°C にした場合である。(b)に示されているのは 19 時間後の熱平衡形が実現した様子である。{110} 面と {100} 面で囲まれた多面体を示し、体心立方結晶の熱平衡での形として知られている F 面と一致している。(c)はさらに結晶を 435°C にして 3 時間後の様子を示す。各面のエッジは離れ、{100} 面は丸くなっている。(d)は 480°C に保って 4 時間後の熱平衡の形である。{110} 面も丸くなっており、{100} 面がほぼ消えてなくなる所である。温度を約 530°C まで上げると {110} 面も消えて結晶は元の球形に近い形になる。炉の温度分布が一樣でないため、結晶の寸法を大きくならないようにしたにもかかわらず、結晶内に温度勾配が生じ、熱拡散にもとづく結晶の変形が起り、上下方向にのびた形になっている。面が生成消滅するこの過程が可逆的に起こることを(e)(f)は示している。再び 365°C に保って 3 時間後と 11 時間後の形を示した。面が消えていく過程は生成する過程に比較し短かい時間で平衡に達することも明らかになった。表面の構造や、結晶成長の研究にとって興味あることは {110} 面や {100} 面における成長ステップの移動の観察を行うことであり、今後の実験テーマと考えている。

{110}{100}の T_R が 530°C, 480°C と得られているが、530°C を α -Ag₂S 結晶の T_R として Weeks の理論²⁾を用いて最近接格子同志の相互作用エネルギー J を求めると

$$J \approx kT_R/1.45 = 0.048 \text{ [eV]} \quad (6)$$

となる。 α -Ag₂S の硫黄と銀における結合エネルギーとの関係や、(4)式で示したパラメータとの関係は明らかではない。

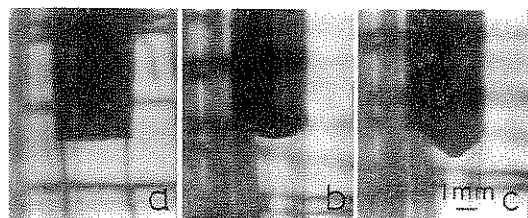


Fig. 6 Kinetic roughening transition process. (a) and (b) at 450°C. (c) at 350°C.

4. 非平衡ラフニング転移

Fig. 5 の場合と異なり結晶が成長している場合の固相/気相界面のラフニング転移の実験には Fig. 3 に示した細管内成長を利用すると都合が良い。

細管の根元の所を細くしておくで成長核の選択が行われ、成長方位は任意であるが、単結晶を成長させることができる。{110} 面の T_R は約 530°C であるが、成長している界面ではずっと低い温度にならないと平坦な F 面は現れない。細管内成長は断面積が一定であるので、一次元の成長として取り扱うことができる。界面がラフニング転移温度以上にある場合の成長律速としては、 α -Ag₂S への Ag 原子供給による場合、 α -Ag₂S 中の銀原子拡散による場合、気相の硫黄蒸気の拡散と供給による場合がある。Fig. 6 の(a), (b)は界面の温度を 450°C に保った場合の界面の様子で T_R 以上での成長に対応している。(a)は銀原子の固体内拡散が律速の場合で、成長長さや成長時間とは放物線則に従っていることが明らかとなっている。さらに駆動力となる温度差に比例して成長速度は増加した。(a)に示される界面は平坦であるが、原子的に見ると Hartman, Perdok の言う K 面で凸凹のある荒れた面である。この界面が平坦になるのは Wagner によって示されたように²⁹⁾、界面の移動する方向と同じ方向の流れが律速過程となっているためである。(b)図は銀の供給量が少なくなって、成長よりも界面近くの温度分布に対応する平衡形として変形したものと思われる。(c)は 350°C に界面と硫黄の温度を保った時の成長界面の様子で、銀拡散は律速とはならず、界面での沿面成長過程が律速となり、成長長さや成長時間との関係は線形則に従っている。 $T_R \sim 370^\circ\text{C}$ という値を得ているが、細管の太さ、細管内部の状態によって変化するものと予想される。

5. 硫黄の α -Ag₂S 表面への凝縮

α -Ag₂S{110} ファセットからの反射光がカメラに入るように結晶を配置し、硫黄液の温度を結晶表面温度よりも少し高くすると、結晶表面に液体硫黄の吸着層が作

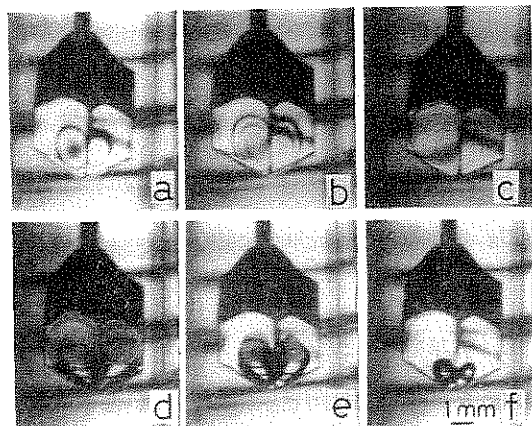


Fig. 7 Condensation of sulphur liquid layer on {110} faces of α -Ag₂S at 325°C. The black line of interference fringes corresponds to the color of dark green. (a) to (c) show expansion of thin layer. (d) to (f) show the evaporation of sulphur from thick layer. The black islands on {110} are the thick layers. The time interval between (a) and (c) was 3 sec.

られ、その厚みが十分厚くなると硫黄膜を透過した光は吸収を受け干渉色が現われる。

Fig. 7 は 325°C において干渉縞が広がっていき、(a) ~ (c)、干渉色のくり返し*が約 10 回程度の厚さの所から干渉色は見えなくなる。十分な厚みを有する液体層は通常の液体としての表面張力を有し、(d) ~ (f) に示すように表面からの硫黄の蒸発過程を観察すると、液滴となる。はっきり表面と液滴とが区別されているようである。面上の液滴は光の都合によって、かなり凸になっているように見えるが、側面より観察するとほとんど平坦である。興味あることは、表面に液滴が残っている状態で再び凝縮を行わしめると、液滴の界面はそのまま、ファセット表面に再び干渉色が広がって行き、厚くなった段階で液滴と合体することである。このことは吸着した硫黄液層が薄い間は液体硫黄とは異なった状態を示していることを意味するが、現在の所では詳しいことは明らかでない。Ebner²⁰⁾、黒田²¹⁾、さらに Jacobs 達²⁰⁾の理論との関係を整理する段階である。温度が高いほど臨界蒸気圧も高く、干渉縞の間隔はせまく移動速度が速いことが調べられた。**Fig. 7** の (a) ~ (c) の時間は約 3 秒であった。

* 酸化膜の厚みを干渉色より求める場合と同様で、消し合う干渉の起る条件は膜厚 d 、波長 λ 、屈折率 n とすると $2d = \frac{2k-1}{2} \cdot \frac{\lambda}{n}$ である。

6. おわりに

固体中の物質輸送の可能な電子イオン混合超イオン導電体の特徴を生かして、実験の遅れている蒸気相との平衡にあるラフニング転移の実験を行える段階にきた。完全な結果の得られていない状態ではあるが、硫黄凝縮の実験も含めて、トピックスとして紹介させていただいた。

先にも述べたが表面でのステップの動きの観察や、物性定数でもある各面のラフニング転移温度の理論計算等を行っていく予定である。

ラフニング転移に対する筆者の知識は結晶成長放談会における砂川グループの塚本勝男、岡田グループの佐藤清隆、大川グループの黒田登志雄、阿久津典子各氏との討論に負うところが大きく、ここに記して感謝いたします。

文 献

- 1) W.K. Burton and N. Cabrera: Disc. Faraday Soc. 5(1949) 33.
- 2) W.K. Burton, N. Cabrera and F.C. Frank: Phil. Trans. Roy. Soc. London 243 (1951) 299.
- 3) J.D. Weeks: Ordering Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems, Ed. T. Riste (Plenum Publishing Corp. 1980) p. 293.
- 4) J.P. van der Eerden: Phys. Rev. **B13**(1976) 4942.
- 5) G.H. Gilmer and K.A. Jackson: 1976 Crystal Growth and Materials, Ed. E. Kaldis and H.J. Scheel (North-Holland Pub. Com. 1977) p. 80.
- 6) P. Bennema (田島七枝訳): 日本結晶成長学会誌 **4**(1977) 135.
- 7) K.A. Jackson: Liquid Metals and Solidification (American Society for Metals, Cleveland, Ohio 1958) p. 178.
- 8) A. Pavlovskaya and D. Nenow: J. Crystal Growth **8**(1971) 209.
- 9) A. Pavlovskaya and D. Nenow: J. Crystal Growth **12**(1972) 9.
- 10) A. Pavlovskaya and D. Nenow: J. Crystal Growth **39**(1977) 346.
- 11) K.A. Jackson and C.E. Miller: J. Crystal Growth **40**(1977) 169.
- 12) A. Pavlovskaya: J. Crystal Growth **46**(1979) 551.
- 13) D. Nenow and V. Stoyanova: J. Crystal Growth **46**(1979) 779.
- 14) J.R. Bourne and R.J. Davey: J. Crystal Growth **36**(1976) 278 and 287.
- 15) H.J. Human, J.P. van der Eerden, L.A.M.J. Jetten and J.G.M. Odekeren: J. Crystal Growth **51**(1981) 589.
- 16) W. Tolsdorf and I. Bartels: J. Crystal Growth **54**(1981) 417.

- 17) A. Passerone and N. Eustathopoulos: J. Crystal Growth **49**(1980) 757.
- 18) J. E. Avron, L. B. Balfour, C. G. Kuper, J. Landau, S. G. Lipson, and L. S. Schulman: Phys. Rev. Letters **45**(1980) 814.
- 19) T. Ohachi and I. Taniguchi: Fast Ion Transport in Solid Ed. Vashista, Munday and Shenoy (North-Holland Pub. Comp. 1979) p. 597. T. Ohachi and B. R. Pamplin: J. Crystal Growth **42**(1977) 592.
- 20) C. Ebner: Phys. Rev. **A23**(1981) 1925.
- 21) 黒田登志雄: 日本結晶学会誌, **22**(1980) 406.
- 22) B. Skinner: Econ. Geol. **61**(1966) 1.
- 23) F. Kracek: Trans. Amer. Geophys. Union **27** (1946) 364.
- 24) P. Rahlfs: Z. Phys. Chem. **B31**(1936) 157.
- 25) R. J. Cava, F. Reidinger and B. J. Wuensch: J. Solid State Chem. **31**(1981) 69.
- 26) I. Yokota: J. Phys. Soc. Japan **16**(1961) 2213. S. Miyatani et al. ibid **23**(1967) 35. H. Okazaki: ibid **23**(1967) 355.
- 27) T. Ohachi and I. Taniguchi: Solid State Ionics **3/4**(1981) 89.
- 28) K. Kiukkola and C. Wagner: J. Electrochem. Soc. **104**(1957) 379.
- 29) C. Wagner: J. Electrochem. Soc. **103**(1956) 571.
- 30) D. T. Jacobs, R. C. Mockler, and W. J. O'Sullivan: Phys. Rev. Letters **37**(1976) 1471.