

亜鉛の双晶について (1)

—X線による解析—

高橋 伊三郎

1. はじめに

筆者は、これまで透過ラウエ法によるX線回折により¹⁻³⁾、亜鉛及びカドミウムの扇状微細板状結晶には、(0001)面を表面とする単結晶と双晶があることを報告してきた。そして、亜鉛及びカドミウムを通じて9種類——反対称なものまで含めると12種類——の双晶を見つけ、これらの双晶の間には、基礎的なバーガーズベクトルとして $[0\bar{1}10]$ と $[\bar{1}2\bar{1}0]$ の二つを用いて表わすと³⁾、双晶の面指数ベクトルは

$$\frac{1}{m} [0\bar{1}10] + \frac{1}{n} [\bar{1}2\bar{1}0] \rightarrow \frac{1}{m \times n} [m \times 1, \bar{2} \times m + \bar{1} \times n, 1 \times m + 1 \times n, 0]$$

但し $m = 1, 2, 3, 4, \dots$

$n = 1, 2, 3, 4, \dots$

なる規則性を持ったバーガーズベクトルの式で合成したもので表示できることを示した。

しかし、これらの双晶がどのような機構で成長するかについては明らかにすることが困難であった。

この報文においては、双晶の成長機構は

- (1) 積層欠陥を含む結晶としては単一層として成長するもの
- (2) 表面と裏面とを(0001)面を重ね合せた二層として成長し、それぞれの面がC軸のまわりに回転して成長したために、それぞれが単結晶でありながら結果的に双晶となったもの
- (3) (0001)面に成長したものにある傾斜をもった別のものが重なって成長したために双晶となるもの

の3つが考えられる成長機構であることを報告する。

2. 結晶の成長条件

亜鉛は99.999%のものを使用した。表面の酸化被膜を除去するため塩酸に20秒間くらい浸し、次に蒸留水で充分水洗、アセトンで洗浄脱水後温風で乾燥させたのちにできるだけ速やかに使用するようにした。この亜鉛を充分に乾燥した清浄なパイレックス管に入

1) 高橋伊三郎, 小笠原洋光, 岩手大学教養部報告, **2**, 53 (1967).

2) 高橋伊三郎, 小笠原洋光, 岩手大学教養部報告, **4**, 61 (1968).

3) 高橋伊三郎, 岩手大学教養部報告, **5**, 75 (1969).

れ、三回の真空蒸留によって更に不純物を取り去り、酸素を除去したアルゴンガスを室温で 16 cmHg の圧力で封入し、これを封切りした。

このガラス管内の亜鉛の置かれた部分の温度については、亜鉛の熔融温度近くの 430°C に、微細板状結晶の成長部については 375°C に保っている電気炉に入れ、70 時間炉中に保持して気相から微細板状結晶を成長させた。このときの結晶成長部の過飽和度は 4.2 で必ずしも大きいとはいえない⁴⁾。成長時間は長い、10 時間以下の成長時間ではほとんど目的とする結晶の成長は見られず、また時間を長くしても面積的な成長は微細板状結晶では少なく、主として厚み方向の成長が促進される。

不活性ガスを封入し、過飽和度を少しく大きく保っている、ホイスカーの成長は割合に少なく、小さい微細板状結晶が多く成長するものの、直径 0.5 mm 以上の結晶は少ない。また過飽和度が大きいときに見られる羊毛状細線はほとんど成長しない。

3. 亜鉛の微細板状結晶

結晶はガラス管壁に付着して成長する。

ホイスカーは管壁に付着し、直径方向に成長する。

ガラス管壁に平行に成長する微細板状結晶の多くは (0001) 面を表面に持ち、写真 1 および写真 2 のような形のもの——扇状微細板状結晶に比べ出現率は少ない——が多く、カドミウムに見られる平行四辺形状のものや、その変形したもの、六角形のブロック状のものは少ない。

扇状微細板状結晶には単結晶のものと双晶のものがある。扇状微細板状結晶のうち単結晶のものは、写真 3、写真 4 及び写真 5 で見られるように種々の形態のものがあるが、周辺が直線的であること、X 線回折写真が写真 6 で見られるように単結晶を示すことで共通している。このように形態上では微細板状結晶と扇状微細板状結晶とは大きく違っており、さらに扇状微細板状結晶は必ずガラス管壁に垂直上方に成長することでも相違がある。また普通の微細板状結晶は単結晶だけで双晶がないことも大きい違いであり、それらのために両者を区別することは容易である。

4. 亜鉛の扇状微細板状結晶

扇状微細板状結晶とは、筆者が微細板状結晶のうちで形態が扇の形に似ているものに名付けたものである。

Forty⁵⁾ は気相から成長させた、マグネシウム、亜鉛及びカドミウムの最密六方形金属

4) C.R. Loper, Jr, D.H. Rasmussen and H.A. Kolling, *Journal of Crystal Growth*, **9**, 217 (1971).

5) A.J. Forty, *Phil. Mag.*, **43**, 949 (1952).

の板状結晶に対し、その成長機構は単一のラセン転位を媒介としたもので、しかも結晶全体にわたって多数のラセン転位をもって成長すると云っている。そしてマグネシウムについては表面にあらわれたラセン転位を示しているが、亜鉛及びカドミウムについては、必ずしも明確にその存在を示してはいない。筆者は走査型電子顕微鏡で、小数例の亜鉛およびカドミウムの鏡面状を示す扇状微細板状結晶の表面観察を行なったが、Forty がマグネシウムについて観察したようなラセン転位を見付けることはできなかった。

また Forty は、亜鉛の結晶成長には酸化亜鉛の存在が大きい影響をもつと云っているが、走査型電子顕微鏡を用いた X 線元素分析では、亜鉛の $L_{\beta 1}$ と、酸素の $K_{\alpha 2}$ とがほとんど同じ波長をもっており、しかも含まれていると考えられる酸素が亜鉛に比べて極めて少量であるためか分解することが出来なかったので、酸素があるという直接的な証明は出来なかった。X 線回折によっても酸化亜鉛と考えられるものが見付からないことや、水素雰囲気中でも亜鉛の板状結晶が容易に成長することなどから考えると、酸素の影響があると考えの方がラセン転位による板状結晶の成長機構を説明するには有用であるけれども、問題があるものとする。

板状の結晶成長について、その成長機構として考えられているものは主として厚み方向の成長機構についてである。筆者は、初期の薄い板状結晶の成長は極めて単時間に成長し完成すると考える。その後、この薄い板状結晶を基板として、条件により種々の成長機構で結晶の成長が進むと考えている。この初期の板状結晶は、水溶液中の食塩の結晶、パラジクロロベンゼンの熔融状態からの結晶成長等の初期に容易に見出されるものであるが、この成長機構がどのようなものかは明らかではなく、今後の研究課題の一つである。またこの初期の成長機構と、これ以後の成長機構とではいくらかちがいがあっても考えるがはっきりしたことは解らない。しかし、Hamilton 及び Brady⁶⁾ が臭化銀の双晶の成長について、Orsienko 及び Alfintsev⁷⁾ がサロールの結晶成長について述べており、また多くの人々が認めているように板状結晶は平面上で層状に成長する。亜鉛の扇状微細板状結晶は(0001)面上で層状に成長し、この成長過程の中で単結晶として成長するものと双晶として成長するものがある。

以下において、双晶の成長機構と考えられる三種類の成長機構について説明する。

4.1 積層欠陥を含む双晶の成長機構

写真 8 は写真 7 の扇状微細板状結晶のラウエ写真で、写真 7 は形態上では写真 5 と似ているが、ラウエ写真からは明らかに双晶で違っていることがわかる。 $\{10\bar{1}1\}$ 面によるラウエ斑点 1-2, 3-4, ……間の角度は 21.8 度で、(1320) 双晶 (反対称の双晶と考えると

6) J.F. Hamilton and L.F. Brady, J. Apply. Phys., **35**, 414 (1964).

7) D.E. Orsienko and G.A. Alfintsev, "Crystallization Process, (Edited by N.N. Sirota, F.K. Gorskii and V.M. Vavikash)", p.25. Consultants Bureau, New York, 1966.

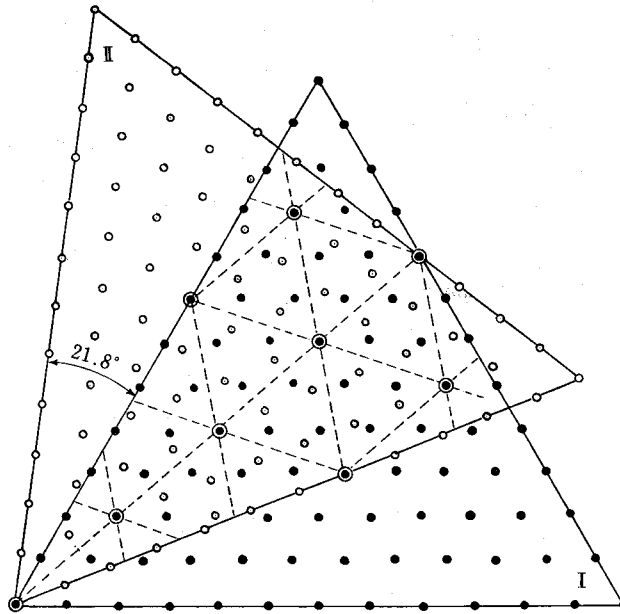


図1 基礎面と21.8度だけ回転させたときの原子の位置を示す図

38.2度の角度をもつ(1540)双晶)であり、一番出現率の多い双晶である。

図1は Price⁸⁾ 及び Wilman⁹⁾ の方法によって求めた(1320)双晶の原子の位置を示す図であり、14個の原子のうち1個だけが一致した位置を占めることが解る。この図は $[1\bar{2}10]$ 方向をもった(0001)面を1つの基礎面 I (原子の位置: 黒点) とし、この面に平行に $[1\bar{2}10]$ 方向をもった(0001)面を基礎面 II (原子の位置: 中空円) とし、この基礎面

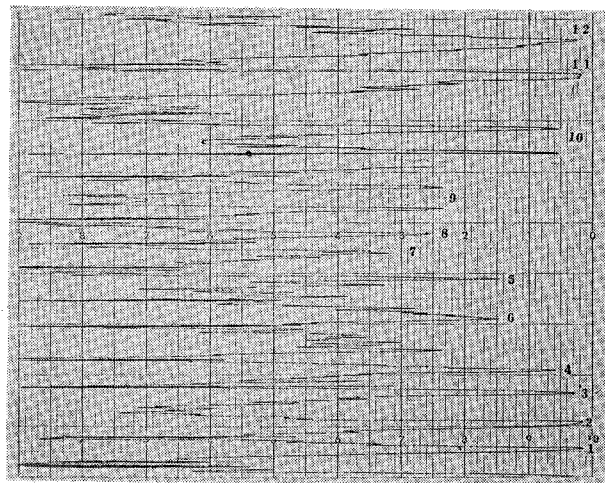


図2 写真8のラウエ斑点のマイクロフォトメーターの記録

8) P.B. Price, Phil. Mag., **4**, 1229 (1959).

9) H. Wilman, Proc. Phys. Soc. A (London), **64**, 329 (1951).

II を C 軸のまわりに 21.8 度だけ回転させて求めたものである。この図から (1320) 双晶は ABABCBCBA……となって一層ごとに積層欠陥を含んで成長した双晶であるといえる。

図 2 は、写真 8 のラウエ斑点のマイクロフォトメーターによるラウエ斑点の濃度を記録したもので、これを参照すると $\{10\bar{1}1\}$ 面の対称の斑点 1-2, 3-4, ……の濃度がほとんど等しくなっていることがわかる。多くの双晶のラウエ写真の斑点の濃度は、見た目には少しく違って見えても、マイクロフォトメーターで調べると対称の各斑点の濃度はそれぞれ相等しく、この点から各斑点の濃度に寄与する積層欠陥をはさむ各層の厚さが等しいと考えることができる。各層の厚さがそれぞれ等しい双晶は、積層欠陥を規則正しく含みながら成長する成長機構以外の別の成長機構では説明できない。

以上の事から、ラウエ写真の斑点の濃度が等しい双晶は、積層欠陥を含みながらラセン転位を媒介とする成長機構でもって単一層の板状の結晶として成長するといえる。

4.2 二層が重なって成長する双晶の成長機構

写真 10 は写真 9 の扇状微細板状結晶のラウエ写真で、形態はこれまで示したものと違い周辺部がいくらか円味を帯びている。 $\{10\bar{1}1\}$ 面による対称性をもったラウエ斑点 1-2, 3-4, ……間の角度は 32.2 度であるから (1430) 双晶と考えられる。図 3 は、図 1 と同様な方法で求めた (1430) 双晶の原子の位置を示すもので、これから (1430) 双晶は 2 層の積層欠陥を含む双晶とも考えられる。

しかし写真 9 を子細に検討するとこの双晶は明らかに二つの層から構成されていることが解る。図 4 は、写真 10 のラウエ斑点のマイクロフォトメーターの記録で、対称の斑点

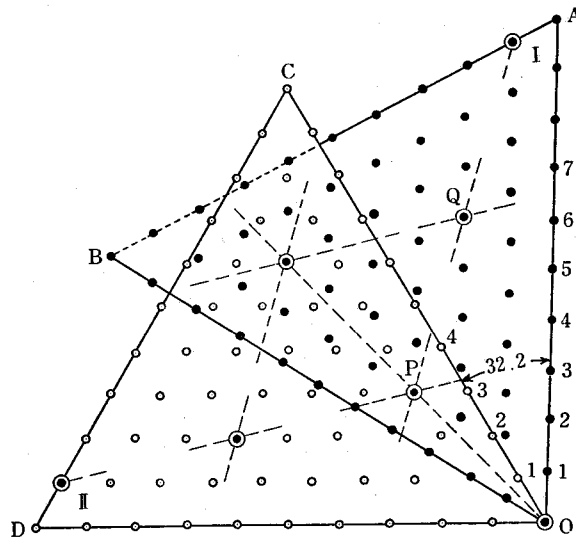


図 3 基礎面と 32.2 度だけ回転させたときの原子の位置を示す図

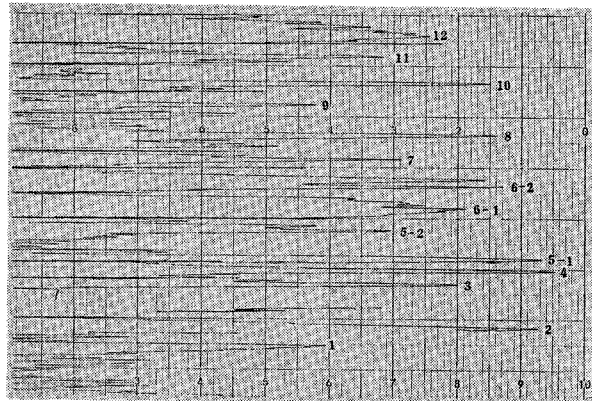


図4 写真10のラウエ斑点のマイクロフォトメーターの記録

ごとにそれぞれ濃度が違っており、その相違は図2と比較するとより明らかになる。

図4のように、各対称の斑点の濃度が違っているものも時々成長する。しかも多くのばあい、この種の双晶の周辺部は、明らかに二つの層が重なって成長したと判断できるものが多い。したがって、対称性をもつラウエ斑点の濃度の相違は、これらの双晶が厚さの異なる単結晶の二つの層が重なってできたことを示すものであり、それぞれの厚さの違いが、濃度の違いの原因になっているとの解釈を与えることとなる。

Price⁸⁾は、カドミウムの樹枝状結晶の中に双晶があることを示し、このばあいには、二つの層が同時に成長し、そのときお互いにある双晶角だけ回転して成長して双晶になったと説明している。Wagner¹⁰⁾は、ゲルマニウムの樹枝状結晶について詳述し、このばあい二つの層は決った角度をもって成長することを示している。

今度の(1430)双晶についていえば、二つの層があることは確かなものの、二つの層の厚み方向がどのくらいの角度をもってしているかは明らかでない。しかし、この双晶が前に述べたものと同じ成長機構で規則正しく積層欠陥を含みながら成長したと考えることは、ラウエ写真ならびに対称な斑点の濃度の違いから見ても矛盾を含んでいるとしか考えられない。

したがって、写真9のような双晶は、まず始めに(0001)面を基板として、例えば<0001>方向に扇状微細板状結晶が一つの層として成長し、そのあとから(0001)面の裏面に<000 $\bar{1}$ >方向に、写真9のばあいは32.2度だけC軸のまわりに回転した新しい一つの層が扇状微細板状結晶として成長した結果双晶となったと考える方が自然である。

そこで、この双晶の成長機構は、回転して重なった二つの層がそれぞれ反対方向に厚みを増して成長するものであるとして説明できる。しかも、この二つの層は、同時に厚みの反対方向に成長し始めたと考えるよりは、一つの層の成長が相当に進んだのち別の一つの

10) R.S. Wagner, Acta, Met., 8, 57 (1960),

層の成長が始まるものと考えた方がよい。この種の双晶は、(0001) 面上に小さく島状に成長した結晶を研究することにより確かめられると考える。

なお二つの層が重なった双晶があれば、更に三層、四層と重なり、しかもそれぞれが回転したような双晶も成長しそうであるが、このような種類のものは、表面が複雑な構造に見えるものでも、X 線回折で調べた結晶からは成長しているとは考えられない。

4.3 傾斜した結晶が重なって成長する双晶の成長機構

写真 12 は写真 11 の扇状微細板状結晶のラウエ写真で、写真 8 及び写真 10 の双晶のラウエ写真及び写真 6 の単結晶のラウエ写真と比べると明らかな相違がある。写真 11-2 は、写真 11-1 との対応性を示すために陰画を裏返しにして焼付けたもので、写真 11-1 をこの結晶の表の面とすると写真 11-2 は裏面を撮影したものである*。図 5 は写真 11-1 の模式図であり、図 6 は写真 11-2 の模式図で、図 5 と共に写真 11-1 と同じ寸法でもって描かれている。

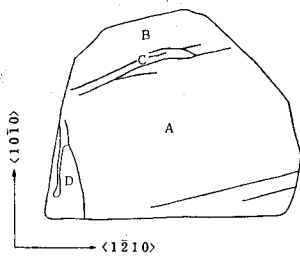


図 5 写真 11-1 の模式図

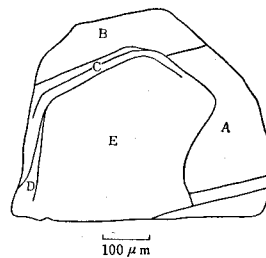


図 6 写真 11-2 の模式図

この扇形微細板状結晶は、写真 11-1 から判断すると、はじめに単結晶の扇形微細板状結晶が基板として成長し、その後写真 11-2 の五角形に相当する部分がある傾斜をもって成長し、一つの結晶としての成長が終ったものと考えられる。写真 11-2 の五角形の部分は、写真 5 及び写真 7 が変形したものに似ているが、写真 5 及び写真 7 のような五角形の結晶が一つの結晶として成長するときは、写真 11-2 の五角形のように変形して成長することはない。

この変形した五角形の部分が基板に付着したものであることは、写真 11-1 から判断できる。図 5 の A が基板に相当する部分、C は五角形の部分が A に重なって成長したためにできた歪を示す部分であり、A の部分のしわおよび B の部分の変形は、成長を中止したのち室温に冷えるまでの間に生じた熱歪によるものと考えられる。図 6 の A, B, C, D は図 5 との対応をもつ符号で、E は変形した五角形の部分を示す。この結晶が重なって成長したものであることは、図 5 及び図 6 の D の部分を写真 11-1 及び写真 11-2 と対応し

* 写真 11-2 は、変形した五角形の部分を明示するため、写真 11-1 の 2 倍の倍率で撮影したものである。

て見ると明らかであり、C及びDの部分が良く対応することは、この結晶が一つの重なって成長した結晶であることを明らかに示す。

写真12のラウエ斑点1, 2, …, 6は基板の $\{10\bar{1}1\}$ 面の回折像で、基板が変形を受けていないことが解る。ラウエ斑点11, 12, …, 16は $\{10\bar{1}1\}$ 面の回折像で、この斑点の流れ具合から判断するとこの像の対称物は変形したものと考えられる。写真11-2の変形した五角形の部分は、形から判断すると内部的にもいくらか変形しているとも考えられるので、この変形した五角形の部分をラウエ斑点の対称物とすると、斑点の流れも理解できる。

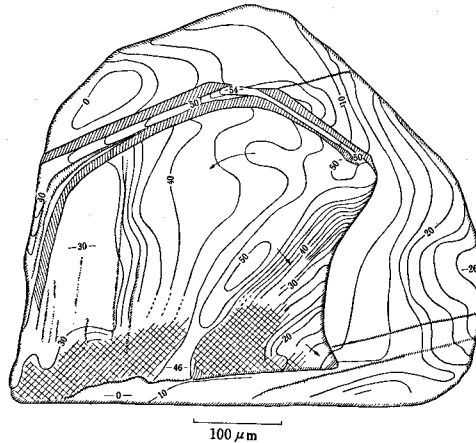


図7 写真11-2の等高線図

図7は写真11-2の模式図で、曲線は等高線を表わし、等高線間の高度差は $2\mu\text{m}$ である。この図からもラウエ写真が流れて映ることも理解できる(ただし、この等高線は図7の高さ0の部分を基準にし、顕微鏡の示した目盛をそのまま記録したものである。この扇状微細板状結晶の基板の厚さは平均して $7\mu\text{m}$ 位であるから、最も厚い部分は $45\mu\text{m}$ 位となっている)。

ラウエ斑点1, 2, …, 6の中心と、11, 12, …, 16の中心とは一致せず約6度のずれがある。この中心のずれを試料の傾斜および傾斜角のちがいによるものと考えると、図7のほぼ中央部がこの傾斜角を満たす場所であり、ラウエ写真もこの部分を中心に撮影したものであるから、中心のずれも試料の傾斜によるものとして説明することができる。

以上の諸点から考慮すると、この扇形微細板状結晶は、はじめに扇形微細板状結晶として成長した単結晶に、あとから何等かの原因で傾斜をもった結晶が一体となって成長し、その結果として双晶になるという成長機構でもって成長したものと解釈することができる。

このことは、Frank¹¹⁾がラセン転位の交叉すべりが双晶となることを示した考えと一致する。

11) F.C. Frank, Disc. Faraday Soc., No. 5, 48 (1949).

写真 13 は、二枚の単結晶の扇形微細板状結晶が約 30 度の角度で (0001) 面をほぼ平行にして傾いて重なったものの写真である。写真 14 はこの重なり部分のラウエ写真で、1, 2, ..., 6 が結晶 A によるもの、11, 12, ..., 16 が結晶 B によるものと考えられる。写真 14 のラウエ斑点 1 と 11, 2 と 12... がそれぞれ約 30 度あることも 2 枚の結晶の傾きと一致しており、又結晶 A と結晶 B とが殆んど平行になっていることも、写真 14 のそれぞれの $\{10\bar{1}1\}$ 面の斑点から知ることができる。

写真 12 と写真 14 とはそれぞれ違った扇形微細板状結晶のラウエ写真であるが、もしもこの二枚の写真の間に類似性があり、相違点が認められないときには、写真 11 の扇形微細板状結晶の成長機構には疑問点がでてくることになる。しかし、ラウエ斑点間の中心にずれがあること及び後で述べるように、面指数ベクトルの規則性が見出せないことなどから判断すると、傾斜した結晶が重なって一体となって成長する双晶の成長機構は、一つの双晶の成長機構として存在するものと考えることができる。

写真 12 のラウエ斑点間の角度は約 9 度あるが、各斑点群の中心がずれているため、規則性をもった面指数ベクトルを対応付けることは困難である。したがって、この種の傾斜をもって重なって成長した双晶には、規則性をもった面指数ベクトルの対応はないことになる。

5. ま と め

気相から不活性ガス雰囲気中で成長する双晶を示す扇形微細板状結晶の成長機構についてまとめると次のようになる。

双晶の成長機構は何れも (0001) 面を表面とし、ラセン転位を媒介の中心として成長するが、その成長機構には

- (1) 積層欠陥を規則正しく含む結晶の単一層として成長するが、ラセン状に成長するときに少しづつ原子面の重なりがずれが生ずるように回転し、何回か回転してまたもとの原子面と一致するような成長機構で成長するため双晶となるもの
- (2) 表面と裏面とが (0001) 面を重ね合わせて二層として成長する。このとき、この重なり面で原子間の重なりをずらせたままそれぞれの面が C 軸のまわりにラセン状に成長したため、それぞれが単結晶でありながら結果的に双晶になったもの
- (3) (0001) 面に成長したものに傾斜をもって (0001) 面に重なって成長したために双晶になったもの

の 3 種類の成長機構が考えられ、扇状微細板状結晶の双晶は、多くは (1) の成長機構により、次には (2) の成長機構により成長し、この成長機構をもつものの面指数ベクトルは何れも規則性をもって示され、面指数ベクトルに対応する双晶角をもつ。

(3) の成長機構をもって成長するものはごく少ないが、時々はこのような成長機構をもつ双晶もある。しかしこの種の双晶は、規則性をもつ面指数ベクトルで表示することは多くの場合困難である。

図 版 説 明

- 1 亜鉛微細板状結晶：(単結晶)
- 2 亜鉛微細板状結晶：(単結晶)
- 3 亜鉛扇状微細板状結晶：(単結晶)
- 4 亜鉛扇状微細板状結晶：(単結晶)
- 5 亜鉛扇状微細板状結晶：(単結晶)
- 6 写真5のラウエ写真
- 7 亜鉛扇状微細板状結晶：(1320 双晶)
- 8 写真7のラウエ写真
- 9 亜鉛扇状微細板状結晶：(1430 双晶)
- 10 写真9のラウエ写真
- 11-1 亜鉛扇状微細板状結晶：(双晶)
- 11-2 写真 11-1 結晶の裏面
- 12 写真 11 のラウエ写真
- 13 亜鉛扇状微細板状結晶：(何れも単結晶)
- 14 写真 13 のラウエ写真

(注) ラウエ写真以外の写真はすべて微分干渉顕微鏡による。写真中の白線は $100\mu\text{m}$ の長さを示す。

