

ゲル成長酒石酸カルシウム単結晶の 化学腐食法による結晶の評価

石原信一・大山正子*・中田一郎**

日本大学文理学部物理学科 ㊟ 156 東京都世田谷区桜上水 3-25-40
* チッソ株式会社横浜研究所 ㊟ 236 横浜市金沢区大川 5-1
** 東海大学開発技術研究所 ㊟ 151 東京都渋谷区富ヶ谷 2-28-4

(1996年9月10日受付; 1996年10月15日受理)

Characterization of Gel-Grown Ca-Tartrate Single Crystals by Chemical Etching

Nobukazu ISHIHARA, Masako OHYAMA and Ichiroh NAKADA

Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University, 3-25-40 Sakurajyosui, Setagaya-ku, Tokyo 156

*Yokohama Research Center, Chisso Corporation, 5-1 Ookawa, Kanazawa-ku, Yokohama 236

**Institute of Research and Development, Tokai University, 2-28-4 Tomigaya, Shibuya-ku, Tokyo 151

(Received September 10, 1996; Accepted October 15, 1996)

By means of a gel-growth method well habitted orthorhombic Ca-tartrate single crystals grow several millimeters in size. The dominant faces developed are {110} and {101}. It has been found that an extremely diluted HCl solution of $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 500$ is an excellent dislocation etchant for the Ca-tartrate crystals. With etch pits the crystallographic orientation and face indices are assigned easily, because their shapes and orientations are proper and characteristic to the individual faces. On the matched crystal faces cut by cleavage there occur surface structure revealing traces of modification due to dislocations. It has been found that the cleavage plane produces extended giant-step-line structures at passing a swarm of spiral dislocations. Some of them are over 300 nm high and can be observed easily by optical microscopy. This would provide an evidence that the lattice shift in the bulk due to spiral dislocation is released as a step structure on the free surface.

1. は じ め に

一般に結晶成長過程は表面現象に属する。従って、結晶成長の研究では表面のミクロ構造や結晶を取り囲む雰囲気状態を解析することがこれまでの主な研究対象になってきた。しかし、視点を変えてみると、結晶自体はその内部に結晶成長過程の痕跡を留めているわけであるから、例えば、結晶のほぼ中心部を通る劈開面上には、中心部から周辺部に向かって、結晶の誕生からの成長過程が組織的に展開しているはずである。このような観点から、我々は結晶の劈開面を取り上げて、これを化学的に腐食して腐食像を彫り出し、結晶成長における結晶体と転位の関わりを系統的に調べることにした。

ところで、結晶を劈開すると「二面一対」の劈開面の組み合わせが現れる。両者の表面のモホロジーは幾何学的には正確に凹と凸を逆にして、相互に鏡像関係の構

造を取る。元通りに重ね合わせると界面は消失して原理的には劈開する前の結晶体に戻るはずである。このような二つの面を組み合わせで研究すれば、表面構造の比較観察を通して結晶体の内部組織について、いろいろな情報が得られるものと期待される。

研究対象としてゲル成長法で育成した酒石酸カルシウム^{1,2)}を選んだが、それは次の理由による。

- (1) 結晶は整った晶癖をとって手頃な大きさに成長し、大気中に取り出しても安定である。
- (2) 劈開面が存在する。
- (3) 結晶は無色透明であるから、肉眼で体積的な組織むらを見て、良質の単結晶が選別できる。
- (4) 本文で述べる化学腐食法よれば構造欠陥に関わる腐食像が鮮明に現れる。

等である。

ところで、ゲル媒体中における単結晶の成長について

は古くから興味を引いており、例えば、Henischの解説書に詳しく述べられている^{3~5)}。酒石酸カルシウムは一般に酒石酸カルシウム・四水和物 (Ca-tartrate-hydrate) を指して、分子の単位は $C_4H_4O_6 \cdot Ca \cdot 4H_2O$ である。メタ珪酸ナトリウム・ゲルを拡散媒体にして酒石酸と塩化カルシウムを緩やかに反応させ、化学反応で析出する酒石酸カルシウムを数mm程度の大きさの単結晶に育てることができる。

結晶構造はX-線回折法を用いて1935年にEvans⁶⁾が調べている。その結果、結晶は斜方晶系に属し、格子常数は $a = 0.920 \pm 0.002$ nm, $b = 1.054 \pm 0.002$ nm, $c = 0.962 \pm 0.002$ nm, 空間群は $P2_12_12_1$ と決定されている。最近、Hawthorneら⁷⁾は結晶の詳しい構造解析を行い、単位格子内の原子の空間配置を決定した。同時に結晶の格子常数も精密に測定されて $a = 0.9631(2)$ nm, $b = 1.0573(3)$ nm, $c = 0.9215(2)$ nmとなった。

以下に報告するように、我々は希釈した塩酸がこの結晶に対する転位腐食液であることを発見し、酒石酸カルシウムの単結晶にも転位構造が含まれていることを確認した。更に劈開面を化学腐食して転位分布を調べてみると、劈開面がらせん転位群を横切る際に、転位に付随している結晶格子のずれによって、細長い線状のステップ構造が形成されるのが観察された。

本報では劈開で現れる二つの面を比較観察することによって開かれる研究の一端を報告する。

2. 実験方法

結晶の作成方法はHenischら¹⁾によって詳しく報告されており、それに準拠した。

まず、2.67 Nのメタ珪酸ナトリウム40 mlにフェノールフタレインの数滴を溶かしこみ、ガラス棒で攪拌しながら、1N酢酸70~85 mlと1N酒石酸25~40 mlを混合した酸をフェノールフタレインの色が消えるまで加え、直ちに試験管に移す。ゲルが固まったところで、0.1~1 Mの塩化カルシウム溶液をゲル柱の上に緩やかに注いで静置する。数日後に2~3 mmの晶癖の整った結晶がゲ

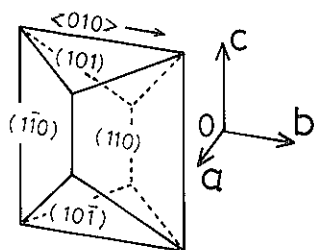


Fig. 1 Crystal habit of gel-grown Ca-tartrate.

ル柱の中に生成する。

単結晶は基本的にはFig. 1に示す形態をとるが、結晶が酒石酸カルシウムであることはX-線粉末回折法で同定した⁸⁾。晶癖の整った多面体の特徴的な稜線が b 軸と c 軸方向に沿っているので、X-線振動写真法で結晶軸の長さを測定して、 b 軸と c 軸を確認することは容易である。 a 軸に沿う稜線は自然面には現われにくい、 b 軸と c 軸を確認すれば a 軸は直ちに知れるわけである。このようにして調べた結晶軸の方位と面指数はFig. 1に記入されている。

Fig. 1に示すように、晶癖の整った結晶は主に $\{110\}$ 面、 $\{101\}$ 面に囲まれている。それらの面のなす面角は格子常数から計算で求められるから、結晶の面角を測定して結晶の方位を知ることができるわけである。しかし実際には、結晶面は鏡面のように平らには仕上がっていないので、面角の測定は誤差を伴い、さほどに信頼性の高いものではない。

それに対して化学腐食法で現れる腐食凹の輪郭は $\{110\}$ 面、 $\{101\}$ 面、 $\{111\}$ 面で特徴が違い、しかも結晶の方位と結びついている。従って、X-線回折法で方位を測定した結晶の腐食像の方位関係を確認しておけば、腐食像から結晶の方位を知ることができる。

化学腐食には500倍に希釈した塩酸溶液を用いた。温度 17°C で数秒から数分の範囲でいろいろの深さに腐食は進行する。結晶の自然面の腐食凹にも転位に結びつくものがあり、系統的な研究を進めることはできるが、特に興味深いのは c 軸に垂直な劈開面の相対する面に現れる腐食像である。

結晶表面は反射型微分干渉顕微鏡で観察した。この顕

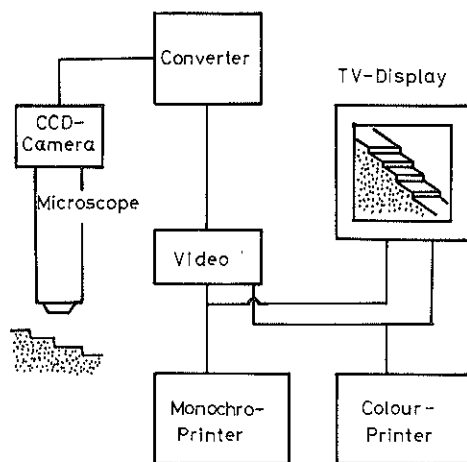


Fig. 2 Block diagram of CCD-camera system including display and printers attached to microscope.

顕鏡に関する詳しい説明は文献 (9) になされている。反射型微分干渉顕微鏡は透明な結晶に対してもコントラストの高い光学像を示すが、写真撮影に高コントラスト・フィルム Agfa-ortho25 を使用すると、著しく鮮明度の優れた写真を撮ることができる。しかし、深く抉られた腐食像では、顕微鏡像にかなりのコントラストがあるからネオパン SS で十分である。

結晶表面の凹凸やステップ (階段) 構造及び腐食凹の高低差の定量的な測定にはニコンのミロ型マイケルソン干渉顕微鏡を用いた。

結晶表面をサーベイする段階では CCD カメラで顕微鏡像をテレビ・モニターへ映し出し、ビデオ・メモリを経てプリンターで用紙に印刷する方法を採用した。印刷される画像の分解能は低いが、数秒でプリント画像が得られるから、予備的な観察段階でいろいろな顕微鏡像を収集して整理するには極めて能率が高い。同システムのブロックダイアグラムは Fig. 2 に示す通りである。

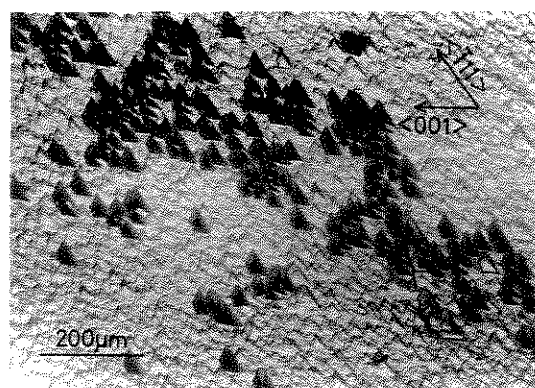


Fig. 3 (110) face of as-grown Ca-tartrate single crystal etched by dil-HCl. A number of black trapezia reveal the outcrop of dislocations.

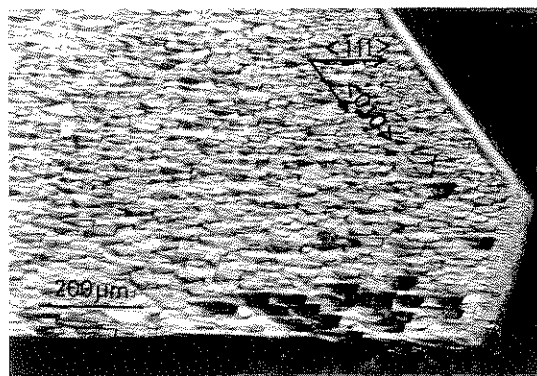


Fig. 4 (101) face of as-grown Ca-tartrate single crystal etched by dil-HCl. About twenty deep pits right and below reveal the outcrop of dislocations.

3. 実験結果と討論

結晶は模式的には Fig. 1 に示す晶癖を示し、 $\{110\}$ 面と $\{101\}$ 面が顕著に発達している。従って、それらの面の交差した稜線には b 軸や c 軸と平行な方位のものが含まれている。

次に、 $\{110\}$ 面と $\{101\}$ 面に現れる典型的な化学腐食像を Fig. 3 と Fig. 4 に示す。 $\{110\}$ 面と $\{101\}$ 面では化学腐食像で明瞭な特徴の違いを示している。それぞれについて Fig. 1 に当てはめて、結晶の方位と対応させてみることによって、面指数と結晶の方位を直ちに知ることができる。

成長したまま (as-grown) の単結晶の自然面には Fig. 1 に示す模式図の結晶の頂上稜線部分に $\{001\}$ 面が狭く現れることがある。これを化学腐食すると Fig. 5 に示す逆ピラミッド形の腐食凹が現れる。これは c 軸に垂直な結晶面の対称条件を満たしているとともに、結晶の a 軸及び b 軸の方位に明瞭に結びついている。

ところで、結晶の劈開面としては c 軸に垂直な劈開面は比較的に完全度が高い。 c 軸に垂直に劈開して誕生する一对の面を比較すると、単純な破断面の他に、結晶内の転位線との交差を示唆する階段状の構造にしばしば遭遇する。一例を示そう。Fig. 6 は c 軸に垂直な劈開によって現れた対向面を上下を逆にして見開き状に貼付したもので、それぞれの面には (a) と (b) の印を付けて区別した。この印はこの後の写真に対しても共通のものである。図中の矢印は劈開の進行方向を示している。劈開面には一群の階段状の構造が現れている。それぞれの図に引いた直線 AB と直線 A'B' を含む領域の表面の起伏状況を模式的に描くと Fig. 7 に示すようになっている。一方が下り階段状であるとすれば、もう一方は上り階段状に

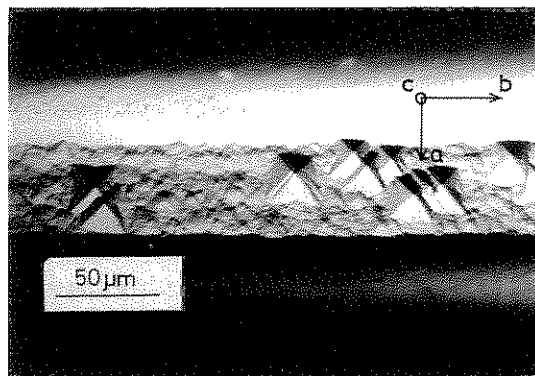


Fig. 5 (001) face of as-grown Ca-tartrate single crystal etched by dil-HCl. Inverted pyramidal etch pits are typical on this face.

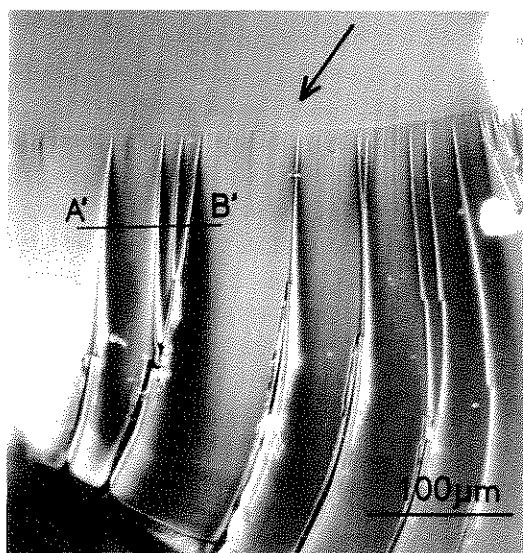
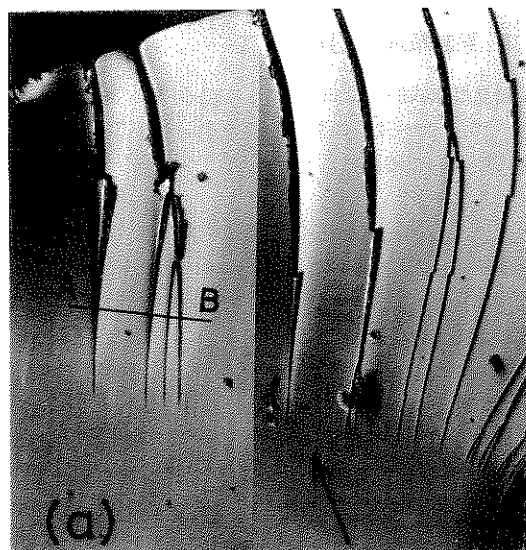


Fig. 6 Matching crystal faces of as-cleaved Ca-tartrate single crystal. The crystal has been cleaved parallel to (001) face. A number of giant step-lines running upward in (a) and downward in (b) start at apparently smooth locations on the surface. The matching giant steps on both faces are carved reversely so that if the matching faces are put together the original perfect crystal is to be recovered.

なっている。この部分のマイケルソン干渉顕微鏡像は Fig. 8 に示すような干渉縞で覆われている。ただし、この写真は Fig. 6 (a) の直線 AB を含む領域を CCD カメラを通してプリント・アウトしたものであるが、グリーン・フィルターを通してあるので、隣接する干渉縞の位置の高低差は 270 nm である。

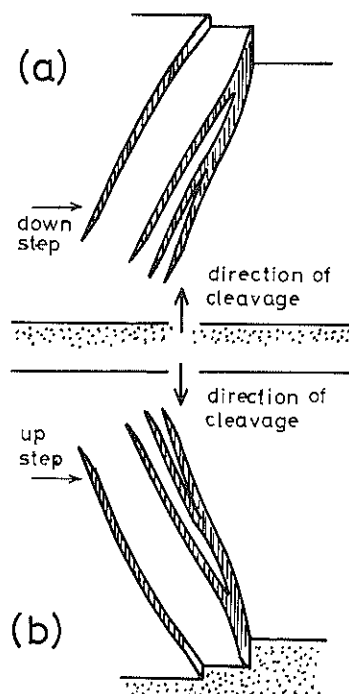


Fig. 7 Schematic sketch of the matching giant steps shown in Figs. 6 (a) and (b) marked by AB and A'B', respectively. The reliefs on both faces are precisely reversed with respect to their rise and fall.

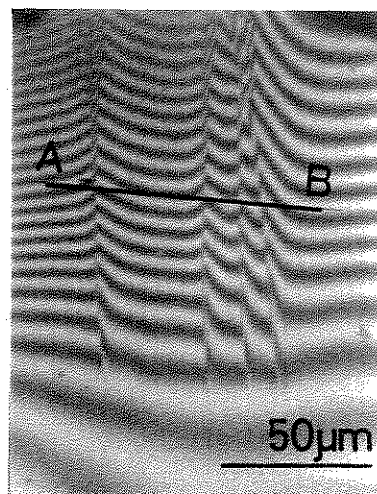


Fig. 8 Michelson interference fringes revealing the fine rise and fall in the surface morphology of the area including AB in Fig. 6 (a).

Fig. 6 (a), (b) の直線 AB と直線 A'B' 部分の断面は、干渉縞の解析によれば Fig. 9 の 2 本のカーブ (a), (b) で示すとおりである。一瞥して、両方の面の階段状構造

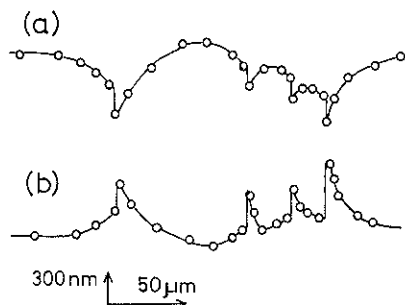


Fig. 9 Vertical cross section along AB (a) and matching A'B' (b) shown in Figs. 6 (a) and (b), respectively.

は、ほぼ同じ位置に現れ、凹凸が逆転していて段差がほぼ一致していることがわかる。従って、これらの構造は結晶を劈開した際に現れたものであることは明瞭である。なお、両者の段差が厳密には一致していないのは Fig. 6 (a), (b) についての干渉縞上の測定位置の誤差によるものと考えている。

Fig. 6 (a), (b) を化学腐食すると Fig. 10 (a), (b) に示すように、階段状構造のスタート位置の辺りに一連の食凹群が鮮明に現れる。一方で、細長く尾を引いている階段構造の縁はシャープさを失って丸みを帯びてくる。なお、Fig. 10の (a) に対する腐食時間は15秒、(b) に対する腐食時間は30秒である。従って、両方の面での腐食凹の広がりや深さには差が見られるが、これは腐食時間の違いによるものであって本質的な違いではない。両方の面を較べてみると腐食凹は全く同じ対応位置に現われている。従って、食凹群は結晶中の転位と劈開面が交差した位置に出現していることは明らかである。それらの位置を出発点として、上方または下方へ走る巨大階段（ジャイアント・ステップ）構造群は、Fig. 6 (a), (b) の矢印方向に進行した劈開面が転位群を横切った際に、その下流領域にシュプールを描くように現れたことになる。多くのケースの観察においても、このような階段状構造は劈開面が転位群を横切る際に、必ず劈開が進む下流領域に現れ、上流領域に現れることはない。

Fig. 10 (a), (b) について、Fig. 6 (a), (b) の直線 AB、直線 A'B' と同じ位置における表面の断面図を Fig. 11 のカーブ (a), (b) で示す。劈開したときにはシャープな縁を持っていた階段構造は鈍い起伏輪郭に変わっている。

らせん転位を劈開面が通過する際に、そのバーガース・ベクトルを単位段差とする階段構造の尾を引くことについては、石田ら^[9]が酸化物超伝導体である Bi-2212 ($\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$) について初めて実験的に証明した。正

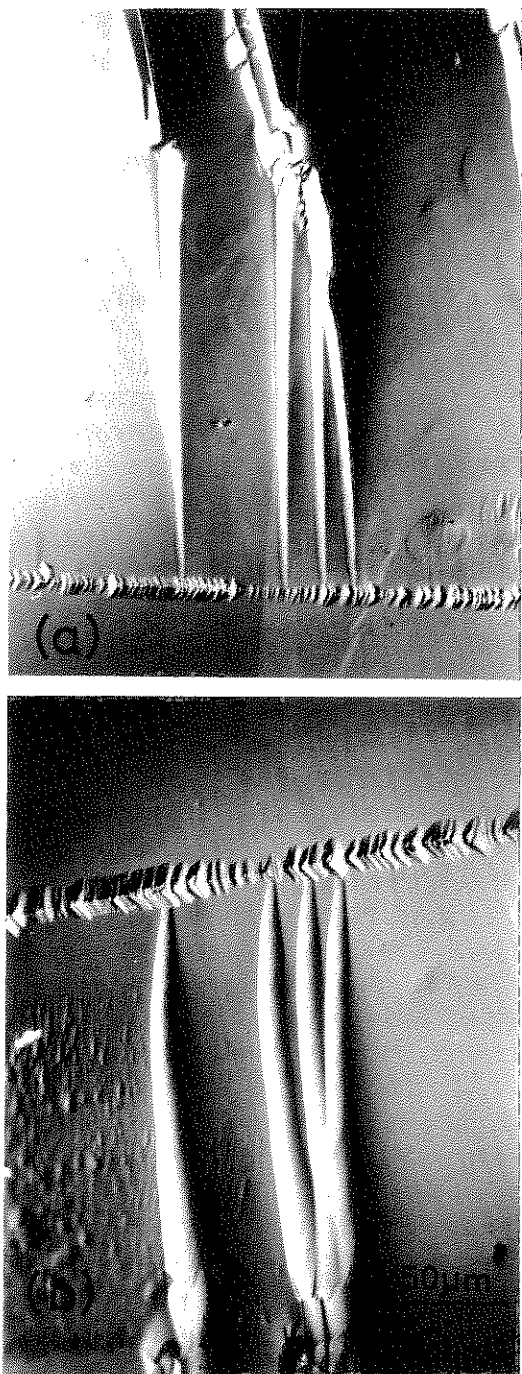


Fig. 10 Matching faces shown in Fig. 6(a) and (b) as-etched. (a) etch time 15 sec at 17 °C; (b) etching time 30 sec at 17 °C.

方晶系の Bi-2212 の c 軸に垂直に劈開した面の上では、基本的な段差は単位格子の格子常数の $1/2$ の 1.5 nm であった。これは、らせん転位のバーガース・ベクトルに沿う

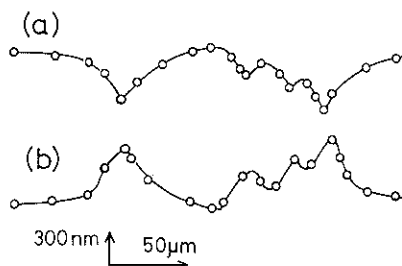


Fig. 11 The vertical cross section measured for Figs. 10 (a), (b) at the same location with Fig. 9.

結晶格子のずれが、劈開面の通過によって表面に露出すると、転位の貫通点を端点として格子組織の食い違いが階段構造を生み出すことによるものである。しかし、同じく劈開面であっても酒石酸カルシウムでは階段状の構造が1 nm程度の単位格子の段差で現れるのではなくて、その数十組がいきなり巨大階段構造に融合してしまっていて、Fig. 6 (a), (b)の直線ABと直線A'B'の辺りでは300 nmに達している。現在はそうに高い段差が生成した理由を説明することはできないが、原理的にはBi-221と全く同じ現象が起こっていると考えるべきであろう。また、写真を詳しく見ると、階段構造と全く結びついていない腐食凹も数多く見受けられる。これは単純に刃状転位に帰せられるものかどうかの判定は現在のところでは困難である。

劈開したままの面にはミクロな階段構造は認められないが、これを化学腐食すると腐食凹が対応して発生する場合も多い。そのような例を、Fig. 12 (a), (b)に示す。同図(a)では腐食時間は15秒、同図(b)では30秒である。前者では腐食時間が短いために腐食凹の形が未だ整っていないが、転位の突出点の位置は明瞭に示されている。このような対応関係によって、薄い塩酸が酒石酸カルシウムに対する転位腐食剤であることが証明されるわけである。このような方法は古く Gilmanら¹¹⁻¹³⁾によって利用されていて、LiFなどのアルカリ・ハライド単結晶の劈開面に現れる腐食凹の対応関係に基づいて転位の存在を証明し、その挙動が研究されたと同じ手法である。

転位を通過した劈開面の作り出した細長い階段構造部分は転位とは関係していない。従って、Fig. 11のカーブ(a), (b)からもわかるように、劈開の際にはシャープな破断面を示していても、化学腐食が進むと、次第に緩やかな輪郭の起伏構造の線条になり、更に腐食が進むと消滅する。それに対して、転位の突出点に現れる腐食凹は転位が存在する限りシャープに掘り進んでいく。

酒石酸カルシウム単結晶表面の腐食凹の密度について

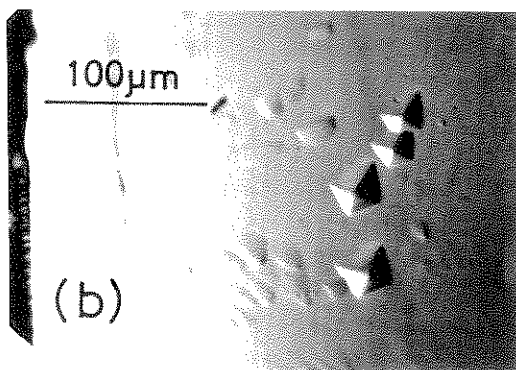
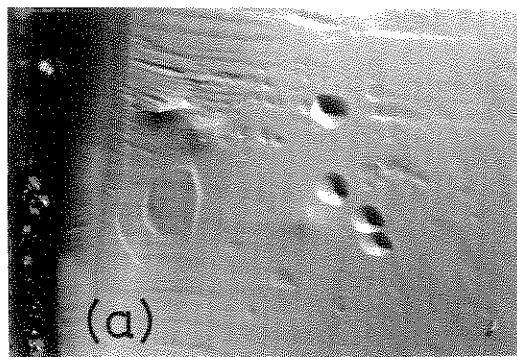


Fig. 12 Etch pits revealed on matching faces produced by cleavage along (001) face. Before etch any sign of lattice defects has not been recognized there. This proves that the cleavage plane has crossed the dislocation lines and dil-HCl has revealed the fact by deep etch pits.

は Henisch らは $10^3 \sim 10^4/\text{cm}^2$ と報告している^{1, 2)}。しかし、彼らは成長したまま (as-grown) の結晶表面に観察される凹み構造を腐食凹として数えて議論しているのであって、化学腐食による腐食凹を論じているのではない。化学腐食凹とは別のものであって、転位とも関係はない。結晶の表面に現れる単なる凹みは溶解や成長の方向依存性に伴う偶発的なものに過ぎないから、物理的には重要な意味はない。それに対して転位の突出点に現れる腐食凹は結晶の構造欠陥に結びついているから意義があるわけである。観察によれば我々の作成した結晶では Fig. 10 (a), (b)に見られるような転位の密集している部分では転位密度は高いが、一般には、Fig. 12 (a), (b)に見られるような転位分布をとっている。転位密度は $10^3 \sim 10^4/\text{cm}^2$ 程度である。

4. ま と め

塩酸を用いる化学腐食法によって酒石酸カルシウム単結晶の表面に顔を出している転位構造を浮き彫りにする

ことができた。その結果、劈開面で屢々観察される細長く尾を引く段差構造が結晶の転位構造と密接に結びついて発生したものであることを証明することができた。また、一般の転位については、化学腐食して初めてその存在が知られるものが多いことも判明した。

本文で紹介した化学腐食法は結晶の格子欠陥の分布を鮮明に示すので結晶の品質評価に利用することができるのは勿論のことであるが、このような方法を用いて結晶の成長と転位構造の関わりを研究することは、結晶成長の分野においても極めて重要なテーマになるものと考えている。

文 献

- 1) H.K. Henisch, J. Dennis and J.I. Hanoka: *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 493 (1965).
- 2) H.K. Henisch, J.I. Hanoka and J. Dennis: *J. Electrochem. Soc.* **112**, 627 (1965).
- 3) H.K. Henisch: "Crystal Growth in Gels" (Pennsylvania State University Press, University Park and London 1970).
- 4) ヘニッシュ: "結晶成長とゲル法", 中田一郎, 中田公子共訳 (コロナ社, 1972).
- 5) H.K. Henisch: "Crystals in Gels and Liesegang Rings" (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- 6) R.C. Evans: *Z. Krist.* **92**, 154 (1935).
- 7) F.C. Hawthorne, I. Borys and R.B. Ferguson: *Acta Cryst. B* **38**, 2461 (1982).
- 8) JCPDS Powder Diffraction File: Card No. 26-330 (1976).
- 9) 中田一郎: "分子レベルで見る結晶成長" (アグネ, 1995) p. 47.
- 10) K. Ishida, T. Tsutsumi, M. Iida, I. Nakada and K. Kuroda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3429 (1994).
- 11) J.J. Gilman and W. G. Johnston: *J. Appl. Phys.* **27**, 1018 (1956).
- 12) J.J. Gilman, W. G. Johnston and G.W. Sears: *J. Appl. Phys.* **29**, 747 (1958).
- 13) W.G. Johnston and J.J. Gilman: *J. Appl. Phys.* **31**, 632 (1960).