

ガス蒸発法により作製された微粒子の
結晶構造および形態

斉 藤 弥 八

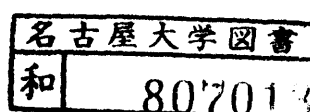
図・本館

ガス蒸発法により作製された微粒子の
結晶構造および形態

名古屋大学大学院工学研究科

応用物理学専攻 博士課程

斉藤 弥八



目 次

緒 言	1
第I部 BCC金属微粒子	
第1章 序	8
第2章 実験方法	10
2.1 微粒子の作製	10
2.2 観 察	12
2.3 微粒子の熱処理	13
2.4 真空蒸着法によるCr薄膜の作製	14
第3章 実験結果	15
3.1 煙の巨視的特徴	15
3.2 個々の金属に対する結果	16
3.2.1 Fe	16
3.2.2 V	19
3.2.3 Nb	21
3.2.4 Ta	23
3.2.5 Cr	25
3.2.6 Mo	37

3.2.7	W	43
3.3	まとめ	46
第4章	考 察	48
4.1	B. C. C. 構造をもつ微粒子の晶癖	48
4.2	A-15 型構造の形成	53
第II部 ダイヤモンド型半導体微粒子		
第1章	序	57
第2章	実験方法	58
第3章	実験結果	59
3.1	Si および Ge の煙の特徴	59
3.2	Si	61
3.3	Ge	66
3.4	Ge の新しい結晶構造	71
3.4.1	晶系決定	71
3.4.2	熱処理の効果	72
3.4.3	不純物ガスの影響	73
第4章	考 察	86
4.1	結晶質の Si および Ge 微粒子の成長	86
4.2	ダイヤモンド構造をもつ微粒子の晶癖	86

4.3	Ge の新結晶構造	91
-----	-----------	----

謝 辞	93
-----	----

○

付録 A. Broken Bond Model を基礎としたウルフ多面体 に関する考察	A1
--	----

A-1 表面エネルギー	A1
-------------	----

A-1-1 b. c. c. 金属	A5
-------------------	----

A-1-2 f. c. c. 金属	A7
-------------------	----

A-2 ウルフ多面体	A9
------------	----

A-2-1 $R(p)$	A9
--------------	----

A-2-1-1 b. c. c. 金属	A9
---------------------	----

A-2-1-2 f. c. c. 金属	A11
---------------------	-----

A-2-2 原子間の相互作用エネルギー	A13
---------------------	-----

A-2-2-1 b. c. c. 金属 (Fe)	A14
--------------------------	-----

A-2-2-2 f. c. c. 金属 (Ag)	A15
--------------------------	-----

A-3 考 察	A17
---------	-----

付録 B. Pt 微粒子の晶癖	B1
-----------------	----

参考文献

緒 言

不活性ガス中において固体を加熱蒸発させると、蒸発した原子または分子の蒸気はまわりの不活性ガス中で冷えて過飽和状態となり、凝結して微粒子に成長する。不活性ガス中に成長した微粒子はガスの対流に乗りいわゆる“煙”を形成して立ち昇り、下地や容器の壁に煤状に付着する。これらの微粒子を電子顕微鏡により観察すると、粒径は通常数 nm から $1\mu\text{m}$ であり、しばしば明瞭な晶癖をもっていることが見えてくる。このような不活性ガス中での微粒子の作製法はガス蒸発法またはガス中蒸発法と呼ばれている。¹⁾ 最近では、不活性ガスの代わりに反応性のガス（例えば、アンモニア）を用いて化合物の微粒子を作ることにも試みられている。²⁾ ガス蒸発法を用いることにより、他の方法（例えば、化学的反応を利用したもの、³⁾ 機械的粉碎など）では得難い、粒径が 10nm 程度の微粒子が容易に作製される。また、製法が単純で作製される微粒子の起源がは、よりしているため、小さな固体の結晶学的或いは物性論的研究に適した材料を提供するものと考えられている。また、最近では宇宙物理学の立場からも、星間塵や隕石の問題と関連して関心が寄せられている。^{4,5)}

ガス蒸発法による微粒子の作製は赤外線吸収体としてのビスマス煤や亜鉛煤の製法として 1930 年に既に試みられており、⁶⁾ 日本においてもこれに関する上田と紀本による亜鉛煤⁷⁾の研究がある。その後、

久保効果⁸⁾の手見がまっかけとなり、この方法により作製された微粒子を用いてその効果の検証⁹⁾および格子振動、^{10, 11)}超伝導¹²⁾などの物性測定が広く行なわれるようになった。物性測定には微粒子の集合体が必要であり、そのための試料は (a) 粒径・形がよく揃っている、(b) 表面が清浄である、(c) 必要な量を用意することが出来る、および (d) 粒子同士が互いに独立であるという諸条件を満足しなければならない。¹³⁾しかし、現実には得られる試料においては特に (c)、(d) に問題があり、実験結果、解釈をいたずらに複雑にしている。⁹⁾

微粒子の集合体としての物性測定とは対照的に、電子顕微鏡および制限視野回折法による研究は微粒子1個1個のキャラクタリゼーションを可能にする。作製された微粒子の大きさが電子顕微鏡による観察に適していること、および電子顕微鏡の目ざましい発達とによって、微粒子の結晶学的・形態学的研究が物性研究に先だって発展してきた。今までに、20種類以上の元素の微粒子の結晶構造および形態が調べられている。その中で特徴的なことは、Cr^{14, 15)}およびMn¹⁶⁾において従来報告されてない新しい結晶構造をもつ微粒子が見い出されていることが第1に挙げられる。Crの新しい構造は紀本と西田により発見されたものであり、 δ -Crと名付けられた。この構造は β -Wと同じA-15型構造である。その後、真空蒸着により作製されたCrの不連続膜においても δ -Crが見い出されたが、¹⁷⁾大きな結晶ではこの構造を

もつCrはいまだ報告されていない。この δ -Crは微粒子に固有な相、¹⁸⁾ 或いは融点直下における高温相¹⁹⁾ではないかなどと推測されているが、それらの実験的証拠はまだ不十分である。この点については本論文の第I部4.2節において詳しく検討がなされている。新しい相と考えられているMnについて、その結晶構造はまだ決定されていない。一般に、バルフの場合、高温相が常温の微粒子にしばしば見い出されるのが第2の特徴として挙げられる。例えば、b.c.c.のBe、¹⁸⁾ β -Mn、¹⁶⁾ f.c.c.のCo、²⁰⁾ γ -Fe²¹⁾などがこれである。これらの微粒子は高温において成長したものが雰囲気の不活性ガスにより焼入れされたものと考えられる。

この他に、多重双晶粒子と呼ばれる特別な構造をもつ微粒子が成長する。この構造は最初真空蒸着により作製された微粒子に見出されたもの^{22, 23)}で、Al、In、Pbを除く殆どすべてのf.c.c.金属に見い出されている。²⁴⁾ この微粒子の構造はある臨界値よりも小さい微粒子に対しては単結晶よりも安定であり、²⁵⁾ バルフには見い出されない微粒子に特有な構造と考えられるべきものである。また、融点の低いSeおよびGaの微粒子は常に非晶質であることが知られている。²⁰⁾

以上の諸特徴を除けば、今までガス蒸発法により作製された微粒子の結晶構造はすべてバルフの場合の常温常圧における結晶構造と同じである。

ガス蒸発法における微粒子の成長機構を明らかにするため、ベルジャー内に見られる煙の巨視的な有様が詳しく観察された。その結果、タンクステン・ボートを用いて蒸発を行なった場合、微粒子の典型的な煙は主要な3つの成長領域から成ることが明らかにされた。^{26,27)} 各々の成長領域に対して内部から外へ向って、*inner zone*、*intermediate zone* および *outer zone* と名付けられた。八谷ら²⁶⁾ は煙の形を出来るだけ乱さずに煙の各 *zone* から同時に微粒子を捕集する装置を作り、各 *zone* において成長した微粒子の電子顕微鏡観察を行なった。Al 微粒子の観察結果から、それぞれの *zone* においては比較的鋭い粒径分布をもつが、*zone* 間では異なった粒径分布をもつことが明らかにされた。一般的傾向として、²⁴⁾ *inner zone* においては粒径は小さく (10 - 20 nm)、*intermediate zone* の *inner part* (*inner zone* と接した部分) において突然大きくなり (100 - 数百 nm)、外部へ向って徐々に小さくなる。*outer zone* においては粒径は数十 nm - 100 nm である。

その後、Mg、Be および Te 微粒子について粒径ばかりではなく晶癖も各 *zone* ごとに変化することが見いだされた。²⁷⁾ Mn については、*inner zone* において菱形十二面体の β -Mn が、*intermediate zone* において三・四面体 (さんしめんたい) の α -Mn が、*outer zone* において未知構造をもつ棒状粒子¹⁶⁾ が成長し、結晶構造までも

成長領域によって区別されることが明らかにされた。²⁷⁾ これらの結果は各 zone ごとに微粒子の成長機構が異なることを示唆している。蒸発源から捕集位置までの距離の関数として粒径の増加を測定した結果から、*inner zone* においては1個1個の原子が付着して成長(吸着成長)するのではなく、粒子同志の融合が微粒子の結晶成長に重要な役割を果たしていると結論されている。²⁶⁾ しかし、*outer zone* においては、板状^{26, 27)} または棒状²⁷⁾ という明らかに成長形と識別できる微粒子が成長することから、この zone においてはむしろ吸着成長が優勢であると考えられる。さらに、*outer zone* においては結晶成長の初期段階、すなわち、核生成時に特有な構造(多重双晶粒子、A-15型構造)を維持したまま変態しないで成長するという結晶構造に関する実験結果が得られている。これは、*outer zone* における成長温度が他の zone に比べ低いことに起因していると考えられ、吸着成長の仮説を支持するものである。一方、*intermediate zone* においては、対流によって下から昇ってくる冷えたガスによって蒸気が冷やされ核形成を起こす。そのため、*intermediate zone* に沿って蒸気濃度が下がり *inner zone* の蒸気は外へ向って拡散する。²⁴⁾ このように *inner zone* からの蒸気の供給によって増え多くの結晶核が形成され、その密度は *inner zone* のそれと比べてはるかに高くなる。従って、結晶核同志の衝突の確率も高くなり盛んに融合成長を起こし大きな粒子に成長するものと

考えられる。²⁹⁾ この成長領域の温度は *outer zone* に比べ充分高く、このため原子の表面拡散が充分起こり、三次元的な対称性の高い晶癖をもつて成長しているものと考えられる。最近、粒径分布に関する詳細な測定がなされ、融合成長および吸着成長のモデルから期待される粒径分布と比較することにより、微粒子の成長機構に関する知見も得られている。^{30, 31)}

微粒子に関するこれらの結晶学的研究は原子の小さな集合体の構造、安定性および結晶構造についての知見を与える。本研究の主題も微粒子の結晶学的研究である。種々の金属、半金属から得られた微粒子の結晶構造および形態は今日かなり詳細に調べられたとは言え、統一的解釈は *f. c. c.* 金属微粒子²⁴⁾ の場合を除けば不十分である。本研究においては、*b. c. c.* 金属およびダイヤモンド構造をもつ半導体の微粒子の結晶構造および形態を電子顕微鏡法により系統的に調べた。第I部および第II部においてそれぞれ *b. c. c.* 金属微粒子およびダイヤモンド型半導体微粒子について述べる。

煙の *intermediate zone* に成長した微粒子はウルフ多面体を反映した晶癖をしばしばもつ。^{24, 28)} *b. c. c.* 金属・ $\{100\}$ 面により面取りされた菱形十二面体、および *f. c. c.* 金属・ $\{100\}$ 面により面取りされた正八面体がそれである。*b. c. c.* 金属微粒子の面取り率の測定結果が第2近接原子間結合まで考慮した表面エネルギーの計算から期待され

るウルツ多面体の面取り率とよく一致していたこと、およびそれに基づいた微粒子の成長機構についての検討が第I部に述べられている。また、A-15型構造の形成される条件について新たな知見が得られ、その結果、*outer zone*は微粒子が結晶成長の初期段階に特有な結晶構造を維持したまま成長する *zone* であるという結論が得られたことについても述べられている。

第II部においては、ダイヤモンド構造をもつ微粒子に最も優勢な結晶面は $\{111\}$ ではなく $\{311\}$ 面であること、およびGeの多重双晶粒子が見い出され、多重双晶粒子が本質的にもつ結晶格子の不一致の收容のされ方に欠陥の導入をともなう、新たな様式のもつが見い出されたことについて述べられている。特に、Geにおいては従来報告されてない新しい結晶構造をもつ微粒子が見い出された。

付録には Broken Bond Model に基づいたウルツ多面体に関する考察(付録A) および Pt 微粒子の晶癖に関し補足的な事柄を述べる。付録Aにおいては、f.c.c.金属微粒子においても表面エネルギーの計算から予想されるウルツ多面体が実際に観察される晶癖とよく一致することも示されている。

第I部 BCC金属微粒子

第1章 序

B.C.C.構造をもつ金属には、アルカリ金属や高融点金属のように化学的に活性で取扱いがむづかしいものや蒸発が困難なものが多い。このために、いめゆるガス蒸発法による微粒子の作製が容易なB.C.C.金属の種類は限られ、結晶構造および形態の系統的研究がなされていない。今までにガス蒸発法により作製されたB.C.C.構造をもつ微粒子の晶癖についてはFeの菱形十二面体およびそれを6枚の{100}面により面取りしたもの^{20,24)}、Crの立方体または直方体¹⁵⁾およびBeの菱形十二面体^{18,27)}が報告されているのみである。

紀本・西田¹⁴⁾により、Crにおいては通常のB.C.C.構造(α -Cr)のほかにA-15型構造(δ -Cr)をもつ微粒子の成長が最初に見い出された。 α -Crを安定に作製するには不活性ガス中に少量の酸素(10 TorrのArガス中に0.1 Torr程度³²⁾の空気)を加える必要があるのに対して、 δ -Cr微粒子を作製するには不活性ガスが純粹でなければならぬことが明らかにされた。さらに、 δ -Crは400°C以上の熱処理により通常の α -Crに不可逆に変態することが見い出された。

A-15型構造は古くは β -W型³²⁾とも呼ばれ、電気分解³³⁾、スパ

ツタリング、^{34, 35)} 真空蒸着^{34, 35)} および水素による WO_3 の還元³⁶⁾により作られた W 微粒子に見い出される W の第2の結晶構造として知られている。この β - W は $700^\circ C$ 以上の熱処理によって α - Cr の場合と同様に $b.c.c.$ 構造に変態する。³²⁾ 最近、真空蒸着により作製された Mo 微粒子のなかには $A-15$ 型構造をもつものが見い出されている。³⁷⁾

本研究においては、バルク状態で $b.c.c.$ 構造をもつ Fe 、 V 、 Mo 、 Ta 、 Cr 、 Mo および W の微粒子をガス蒸発法により作製し、それらの結晶構造および晶癖について系統的な研究を行った。その結果、 $b.c.c.$ 構造をもつ微粒子の晶癖はすべて $\{100\}$ 面により面取りされた菱形十二面体であることが明らかになった。さらに、その面取りの度合いを各金属、各成長領域にわたって定量的に調べることにより微粒子の晶癖の物理的考察を試みるとともに、その成長機構についての検討を行った。 Cr はもとより、本実験において作製された Mo および W 微粒子も $A-15$ 型構造をもつことが明らかになり、この構造の成長に関する条件についての検討も行った。

第2章 実験方法

2.1 微粒子の作製

Figure I-1 に本実験において主に用いた装置の模式図を示す。容積約20 l のステンレス製の蒸発室は油拡散ポンプおよびロータリーポンプにより 2×10^{-6} Torr まで排気された後、主バルブを閉じ直ちに不活性ガスを導入して蒸発を行なう。主バルブを閉じた後の蒸発室の真空減れおよびアウトガスによる圧力上昇は 2×10^{-4} Torr/min であった。試料作製は主バルブを閉じてから30秒以内に終了するから、蒸発時の不純物ガスの分圧は 1×10^{-4} Torr 以下である。

不活性ガスとして純度99.99%のArガスを主として用いた。Cr、Mo および W 微粒子の結晶構造に及ぼす不純物ガスの影響を調べるために、シリカゲルを通した少量の空気をArガスに混ぜた雰囲気ガスも用いた。材料物質 (Fe、V、Nb、Ta、Cr、Mo および W) の純度を Table I-1 に示す。

Fe、V および Cr の蒸発用熱源としては、タングステン・ボート ($50 \times 6 \times 0.1$ mm) を用い、Nb および Mo には 0.2 または 0.3 mm のニオブ線およびモリブデン線をそれぞれ巻ま付けた 1 mm φ のタングステン線を用いた。Ta および W には 1 mm φ のそれぞれの線を自己抵抗加熱により溶かし切る方法を用いた。また、Fe、Nb、Ta お

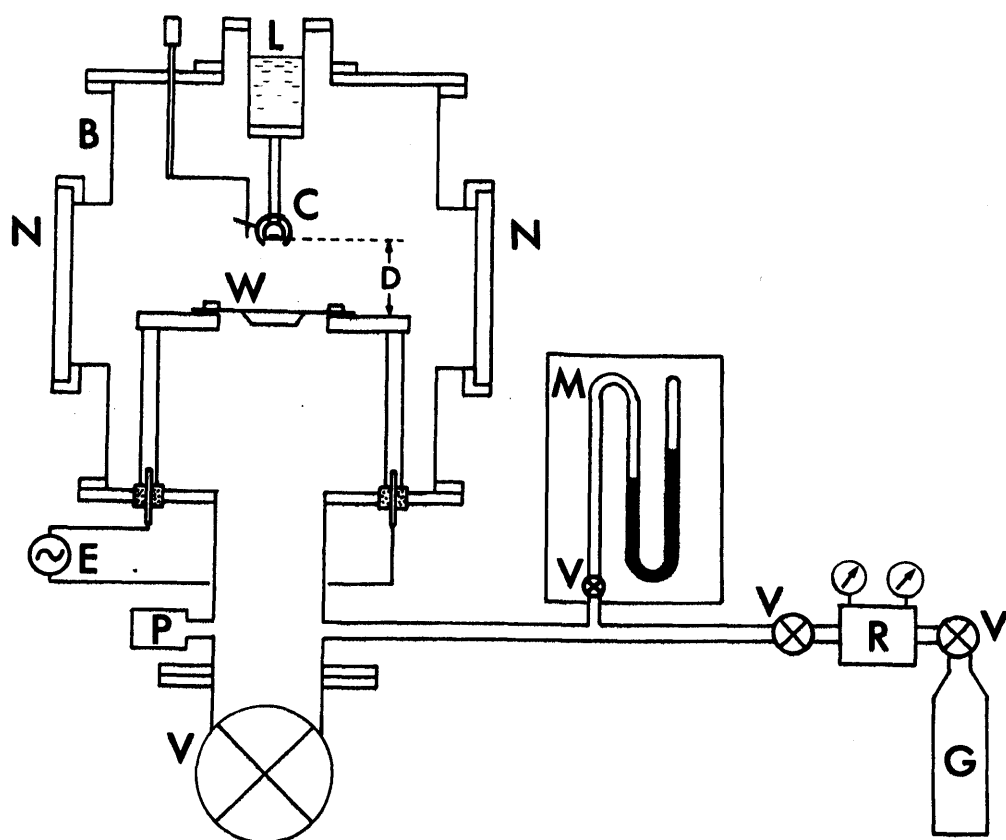


Fig. I-1. Schematic diagram of apparatus for gas evaporation technique. B; Evaporation chamber (about 20 liters), N; Window, L; Liquid nitrogen trap, C; Device for specimen collection, W; Evaporation source, E; Power supply for evaporation, P; Vacuum gauge, V; Valve, M; Manometer, R; Regulator, G; Gas bomb.

よび M_0 にもこの溶かし切る方法を用いた蒸発を行な、た。蒸発用熱源の温度は光高温計により測定した。

実験を行な、た蒸発源温度 (T) およびガスの圧力 (p) の範囲

Table I-1. Evaporation conditions

Metal	Purity(%)	Evap. source	Evap. temp.(°C)	Ar pressure(Torr)
Fe	99.99	W boat	1850-2000	10-30
	99.9	Burning out	-----	20-50
Nb	99.9	W wire	2500-2600	15-50
		Burning out	-----	15-50
Ta	99.5	Burning out	-----	5-70
V	99.8	W boat	2000-2300	0.2-40
Cr	99.999	W boat	1950-2300	3-70
Mo	99.9	W wire	2600-2800	20-40
		Burning out	-----	45
W	99.9	Burning out	-----	10-50

を Table I-1 に示す。

微粒子の捕集には八谷らにより開発された装置²⁶⁾を用いて煙の各成長領域から電子顕微鏡用のグリッド（カーボンを蒸着したコロジオン膜が張られている）上に捕集した。微粒子がグリッド上に付着することを容易にするため、捕集装置を液体窒素によって冷やした。その際のグリッドの温度は約 -160°C であった。蒸発源から捕集位置までの垂直距離（Fig. I-1 の D）は主として 5 cm とした。

2.2 観察

捕集された微粒子の観察および結晶構造の解析は傾斜試料台を備えた JEM 7 型電子顕微鏡（加速電圧 100 kV）を用いて行った。

顕微鏡像の直接倍率は主として5万倍とした。より高い倍率の顕微鏡像を必要とする場合はJEM100Uを用いて10万-30万倍で撮影した。形態の正しい決定のために下に述べる手続がとられる。(1) 極軸の方位から電子顕微鏡像を撮影し、(2) 制限視野回折によりそれぞれの方位を照合する。顕微鏡像にみられる等厚干涉縞や屈折効果による回折斑点の分裂から得られる情報も有益である。これらの結果の総合判断から微粒子の形態が決定される。

格子定数の正確な測定のために、微粒子の付着した電子顕微鏡用グリッドの上に標準試料としてのAuを真空蒸着して、被測定試料とAuからの電子回折パターンを同時に撮影した。これによって、被測定試料と標準試料との入れ換えによって生ずるカメラ定数の変動に起因する誤差をなくすることが出来る。

2.3 微粒子の熱処理

A-15型構造からB.C.C.構造への変態を調べるためにCr、MoおよびW微粒子の熱処理を行なった。通常、高真空中においては500℃に加熱すると微粒子の酸化が起こるため、超高真空中において加熱した。700℃以上に加熱する必要があるため、微粒子の支持にはモリブデン製のグリッドに張ったSiO₂薄膜を用いた。加熱炉としてJEM7型電子顕微鏡用の加熱装置を利用し、炉の温度は白金-白金ロジウム

熱電対により測定した。加熱中の真空度は $1-2 \times 10^{-8}$ Torr であった。熱処理された微粒子は室温まで冷えてから真空装置より取り出し、検鏡試料とした。

2.4 真空蒸着法による Cr 薄膜の作製

Cr の成長および構造に関する実験のため、真空蒸着による Cr 薄膜の作製も行なった。蒸着装置としては、油拡散ポンプとロータリーポンプにより排気される通常の装置を、蒸発源としてはタングステン・バスケットを用いた。下地にはモリブデン製のグリッドに張られた SiO_2 支持膜を用い、下地温度は室温、 300°C および 600°C とした。平均膜厚は 1 nm から 10 nm まで変化させた。蒸着時の真空度は 2×10^{-5} Torr であった。

第3章 実験結果

3.1 煙の巨視的特徴

タングステン・ボートから蒸発を行なうと、Fig. I-2に示すような煙が観察される。煙は3つの領域、すなわち *inner zone*、*intermediate zone* および *outer zone* から成る。²⁷⁾ しかし、金属の線を溶かし切る方法により蒸発を行なった場合には、蒸発する金属の量が少ないために煙を識別することは出来なかった。蒸発源近傍の蒸気領域から各金属元素に特有の色をもった光が放射されることがすでに観察されている。²⁴⁾ 本実験において観察されたものを Table I-2 に示す。

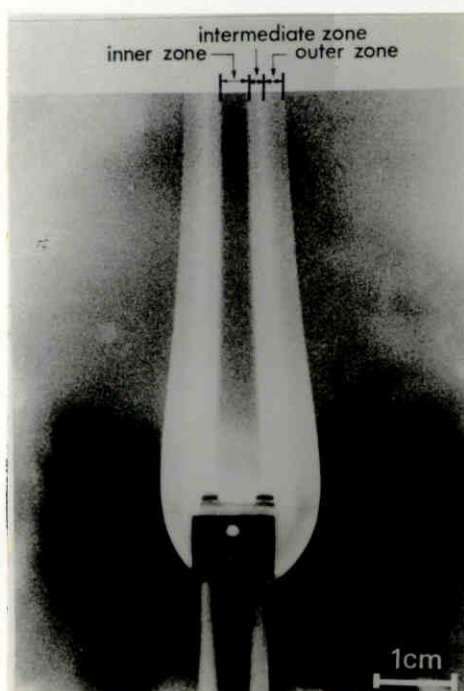


Fig. I-2. Smoke of V particles in Ar gas. $T = 2200^{\circ}\text{C}$,
 $p = 23 \text{ Torr}$.

Table I-2. Colour of the light emitted from the neighbourhood of the evaporation source.

Metal	Emitted light
Fe	Green*
Nb	Blue
V	Purple
Cr	Green*
Mo	Yellowish green
W	Blue

* For Fe and Cr, orange light forming a ring outside the green region was observed. A radius of the ring was about 0.8cm for Cr smoke at T=2000°C and p=20Torr.

これらの光の放射される原因はまだ明らかにされていない。

3.2 個々の金属に対する結果

3.2.1 Fe

Fe微粒子に特徴的な晶癖として、 $\{110\}$ 面により囲まれた菱形十二面体および6枚の $\{100\}$ 面により面取りされた菱形十二面体が従来より知られているが、^{20,24)}成長領域による晶癖の変化についての詳細な研究は行われていない。従って、本研究においては“面取り率(R)”を

$$R = \frac{L_x}{L_0} \times 100 (\%)$$

と定義し、面取りの度合いが成長領域によって変化する様子を定量的

に調べることを試みた。ここで L_0 および L_t はそれぞれ菱形十二面体の稜の長さおよび (100) 面によって切り落とされた部分の稜の長さである (Fig. I-3)。その結果、inner zone および outer zone においては菱形十二面体 ($R=0\%$) が、また intermediate zone においては面取りされた菱形十二面体 ($R \cong 10-60\%$) が多く成長することが見い出された。さらに、角や稜の鋭い面取りされた菱形十二面体 (Fig. I-4(a)) の他に、それらの丸味を帯びたもの (Fig. I-4(b)) が見い出された。前者の面取りされた菱形十二面体の面取り率 R は 0 から 60% にわたって見い出されたのに対して、後者の R は Fig. I-5 に示す如く 59 から 62% という狭い範囲に限られているこ

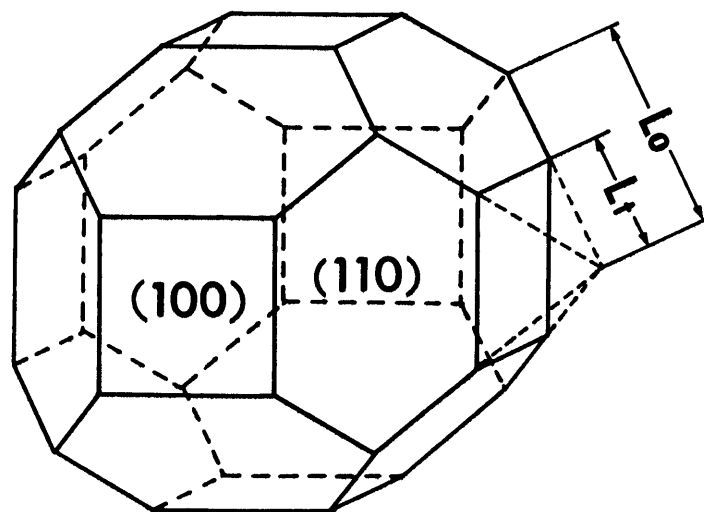
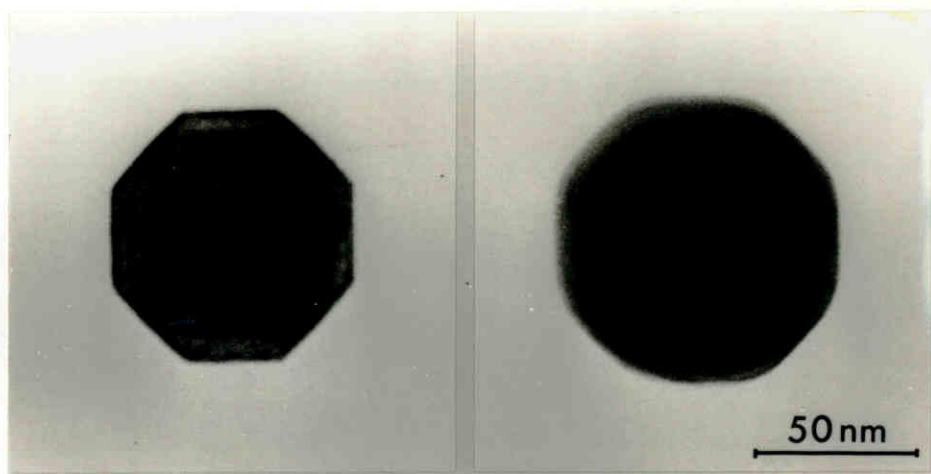


Fig. I-3. Rhombic dodecahedron truncated by six {100} faces. Degree of truncation, R , is defined by $(L_t/L_0) \times 100 (\%)$.



(a)

(b)

Fig. I-4. Electron micrographs of Fe particles taken along the [100] direction. (a) Truncated rhombic dodecahedron with sharp edges and corners ($R = 58\%$), (b) That with rounded edges and corners ($R = 61\%$).

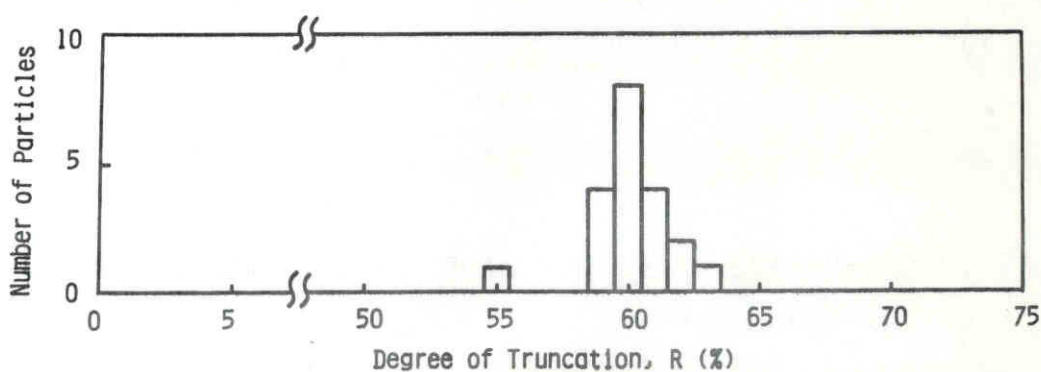


Fig. I-5. Distribution of the truncation degree for rounded truncated rhombic dodecahedra of Fe.

とが明らかになった。この角や稜が滑らかに丸まっている面取りされた菱形十二面体は $T = 1970^{\circ}\text{C}$ 以上の比較的蒸発源温度の高い場合に *intermediate zone* において成長していた。

鉄の線を溶かし切る方法により作製された微粒子は粒径が約 5 nm であり、明瞭な晶癖は観察されなかった。これらの微粒子からのデバイ・パターンには b.c.c. 構造のリングに Fe_3O_4 の弱いリングが重なっていた。 10 nm 以下の Fe 微粒子からのデバイ・パターンに Fe_3O_4 の弱いリングが存在することはすでに報告されている。³⁸⁾

3.2.2 V

粒径が 10 から 100 nm の微粒子が成長し、すべて b.c.c. 構造をも

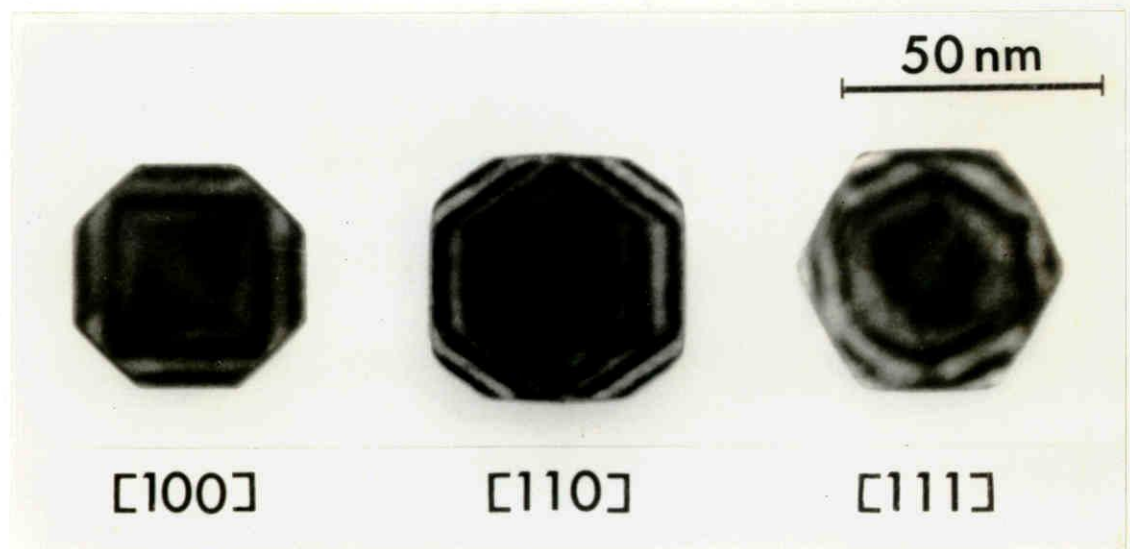


Fig. I-6. Truncated rhombic dodecahedra of V particles grown in the inner part of the intermediate zone. R's are about 61 %.

っていた。20 nm 以上の大きさのものに明瞭な晶癖が観察された。

Figure I-6 に *intermediate zone* の *inner part* (*inner zone* に近い部分) において成長した微粒子を示す。V 微粒子の晶癖は複雑な多面体と報告されているのみで¹⁸⁾ 明確な記述はなかった。本実験において、この晶癖は面取りされた菱形十二面体であると決定することが出来、 R の成長領域による変化は Fig. I-7 に示す如くまとめることが出来た。 R が捕集場所と共に系統的に変化し、特に *intermediate zone* の *inner part* において成長した微粒子は粒径に関係なく $R = 59 - 63\%$ という狭い範囲に限られているという注目すべき結果が得られた。この結果は Γ 微粒子の場合に得られた $R = 59 - 62\%$ と

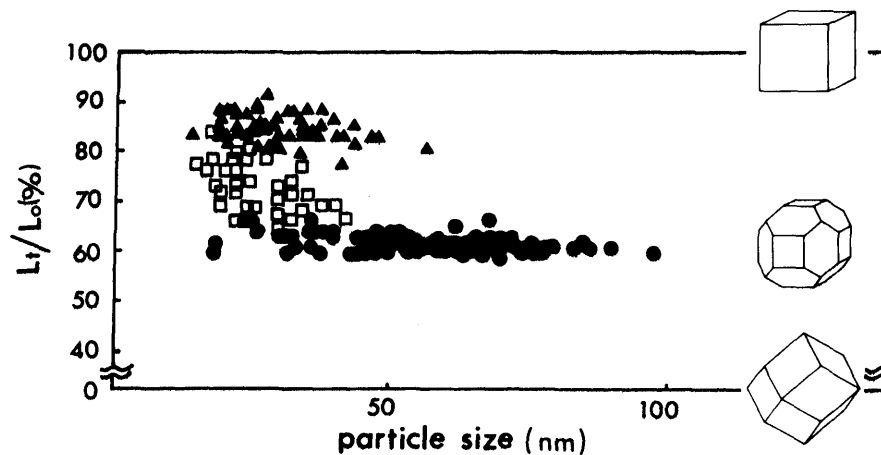


Fig. I-7. Plot of R vs. particle size for V particles grown in the inner part of the intermediate zone (\bullet), in the outer part of the intermediate zone (\square) and in the outer zone (\blacktriangle). $T = 2200^\circ\text{C}$, $p = 22$ Torr.

いう値と一致している。この点については4.1節において再びふれることにする。*inner zone*に成長する微粒子はFig. I-7には省かれているが、*R*は約60から80%にわたって分布している。

3.2.3 Nb

タングステン線を蒸発源として作製されたNb微粒子は粒径が約10nmであった。それらのうちある微粒子は菱形十二面体に特徴的な輪郭 (Fig. I-8(a)) をもっているが、正確な晶癖の決定はできなかった。電子・パターンは格子定数 $0.339 \pm 0.003 \text{ nm}$ のB.C.C.構造であることを示した。この値は高純度のNb微粒子に対して従来与えられている格子定数 0.33001 nm ³⁹⁾ よりも2.7%大きい。Nbに酸素などの不純物が固溶すると格子定数が 0.33175 nm (4.2 atom-%酸素) まで大きくなることが報告されている。³⁹⁾ しかし、今回見いだされた格子定数の伸びは酸素の固溶のみによつて説明するには大き過ぎる。表面原子層はバルク内部の面間隔の数%だけ結晶の外側へ変位していることが期待されている。⁴⁰⁾ これはNb微粒子の粒径が小さいことが格子定数の伸びの原因であるという可能性を暗示するものである。なぜなら、表面層の微粒子全体に占める割合は粒径が小さくなる程大きくなるからである。

ニオブ線を溶かし切る方法により作製された微粒子の粒径は約5

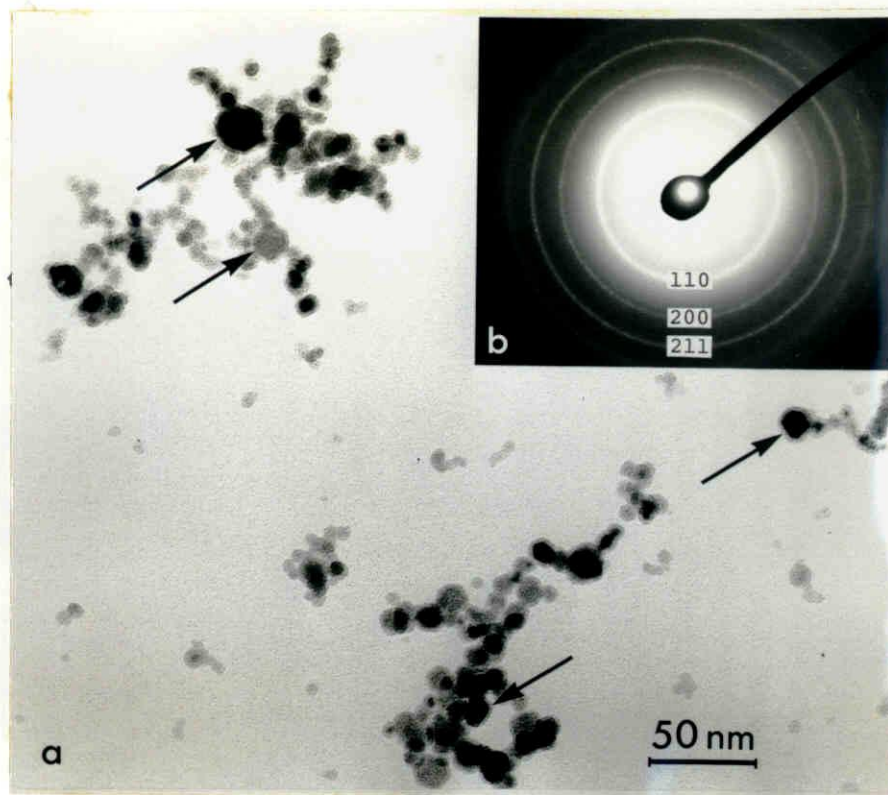


Fig. I-8. Nb particles, bcc structure.

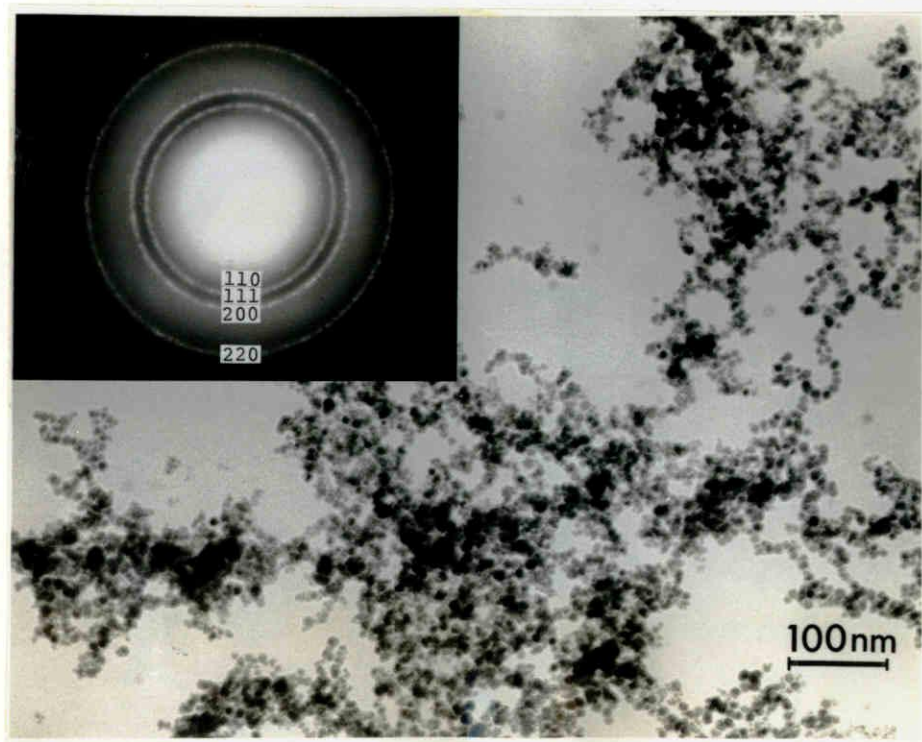


Fig. I-9. NbO particles.

nmであり、その外形は球状であった (Fig. I-9)。デバイ・パターンはこれらの微粒子は金属のNbではなく、 $NbO^{41)}$ として報告されている酸化物であることを示した。微粒子の酸化は蒸発中に起きたのではなく、試料作製後検鏡のために一度空気にさらされたことにより起きたものと推測される。これは、蒸発室の中の酸素の総量は $1\mu g$ よりも少ないと概算されるのに対して、蒸発したNbをすべてNbOにするには $100\mu g$ の酸素を必要とすることによる。

3.2.4 Ta

Figure I-10 に示すように、粒径2から10nmの球状のb.c.c.構造をもつ微粒子が成長した。測定された格子定数は 0.333 ± 0.002 nmであり、純粋なTa金属の格子定数 $0.3303\text{ nm}^{42)}$ よりも1%大きい。TaもNbと同様に、酸素の固溶により格子定数が伸びることが知られており、 0.3341 nm (5 atom-% 酸素)まで伸びたという報告がある。⁴³⁾ 従って、本実験において観察されたTa微粒子の格子の伸びを酸素の固溶によって説明することが出来る。もし、この効果のみを考えると、酸素の固溶量は約4 atom-%ということになる。明らかに前節において述べた表面効果もまた格子の伸びにある程度寄与していると考えられる。

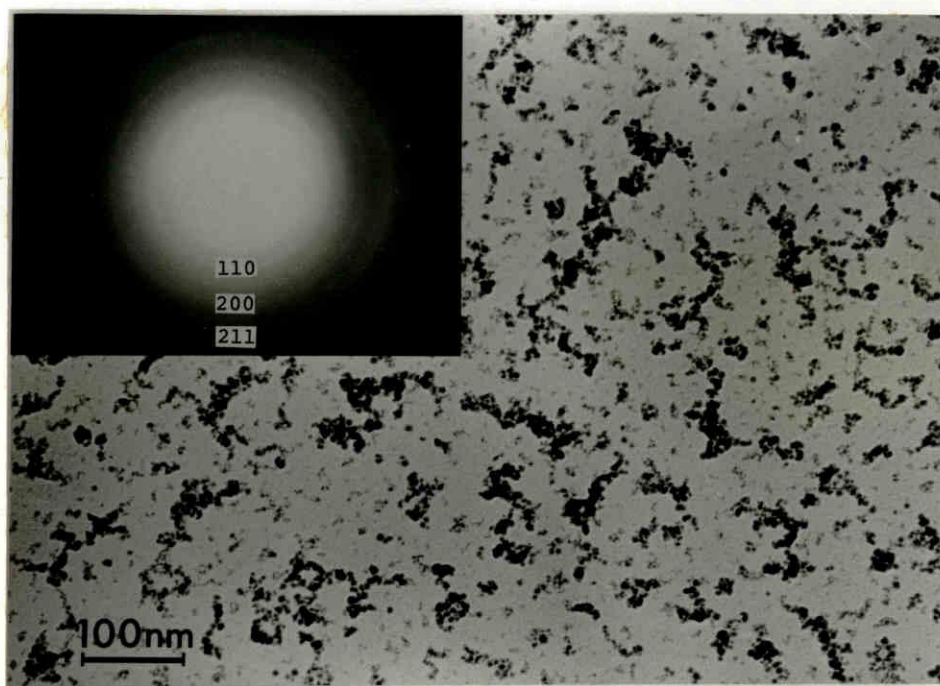
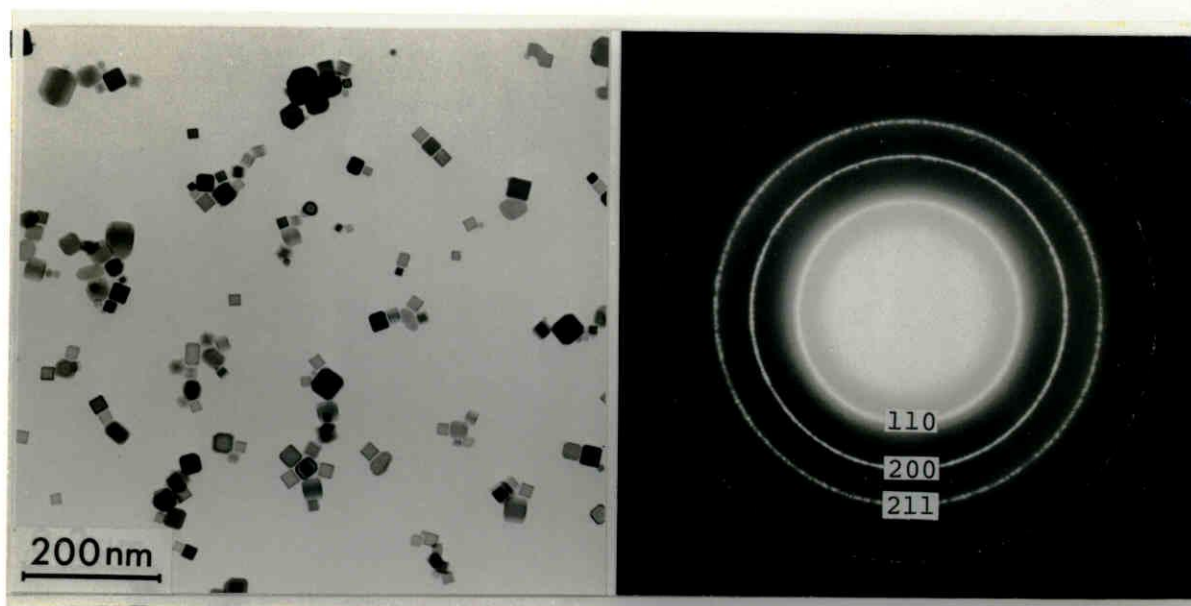


Fig. I-10. Ta particles, bcc structure.

3.2.5 Cr

Crの煙の場合には肉眼による観察では何も見えない outer zone の外側の領域においても微粒子が成長していることが電子顕微鏡による観察で認められた。これと同様のことが後述べるGeの煙においても起っていた。Figures I-11から14は各々の成長領域の $D=5\text{ cm}$ において捕集された微粒子の顕微鏡像およびデバイ・パターンを示す。作製条件は $T=2000^\circ\text{C}$ 、 $p=30\text{ Torr}$ である。それぞれのデバイ・パターンから inner zone においては $\alpha\text{-Cr}$ (b.c.c.) のみが、intermediate zone においては $\alpha\text{-Cr}$ と少量の $\delta\text{-Cr}$ (A-15型) が、outer zone においては $\delta\text{-Cr}$ と少量の $\alpha\text{-Cr}$ が、そして outer zone の外側の領域においては $\delta\text{-Cr}$ のみが形成されていることがわかる。 $\delta\text{-Cr}$ の結晶構造は $\beta\text{-W}$ と同じ A-15型構造であることが紀本・西田により示された。その単位胞を Fig. I-15 に示す。Figure I-16 は A-15型構造からのデバイ・パターンと b.c.c. 構造からのそれとを模式的に比較した図である。

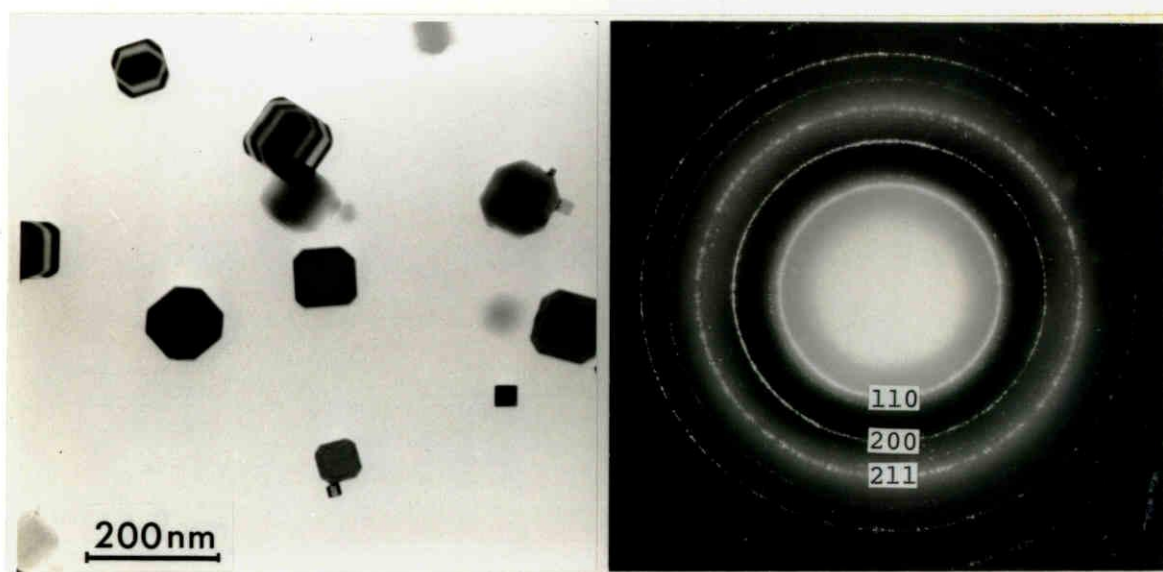
捕集位置を蒸発源に近づけたり、またはガスの圧力を下げることで、より粒径の小さい微粒子が得られることが知られている。これを利用して、inner zone に成長する微粒子の構造の粒径依存性を調べた。Figure I-17 は $D=1\text{ cm}$ において inner zone で捕集した微粒子を示す。 $D=5\text{ cm}$ の場合 (Fig. I-11) と異なり、 $\delta\text{-Cr}$ の混在が見い出た。



(a)

(b)

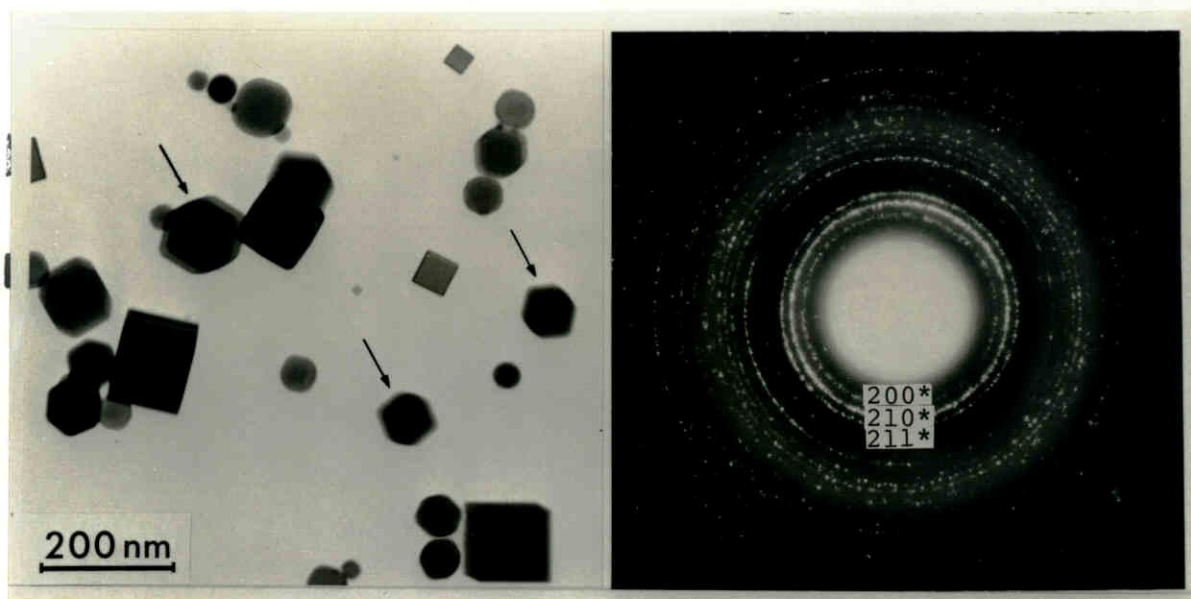
Fig. I-11. (a) Cr particles grown in the inner zone. $T = 2000^{\circ}\text{C}$, $p = 30$ Torr and $D = 5$ cm. (b) Debye pattern, showing only α -Cr.



(a)

(b)

Fig. I-12. (a) Cr particles grown in the intermediate zone. $T = 2000^{\circ}\text{C}$, $p = 30$ Torr and $D = 5$ cm. (b) Debye pattern, showing α -Cr and a little δ -Cr.



(a)

(b)

Fig. I-13. (a) Cr particles grown in the outer zone. $T = 2000^{\circ}\text{C}$, $p = 30$ Torr and $D = 5$ cm. (b) Debye pattern, showing δ -Cr and a little α -Cr.



(a)

(b)

Fig. I-14. (a) Cr particles grown in the outside region of the outer zone. $T = 2000^{\circ}\text{C}$, $p = 30$ Torr and $D = 5$ cm. (b) Debye pattern, showing only δ -Cr.

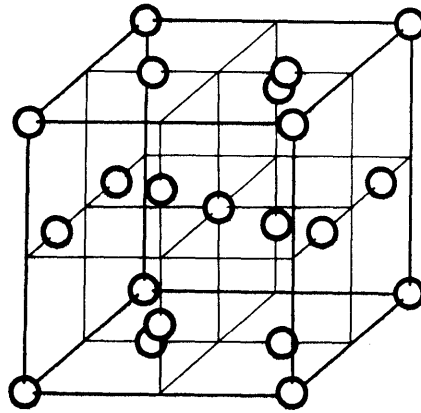


Fig. I-15. A-15 type structure.

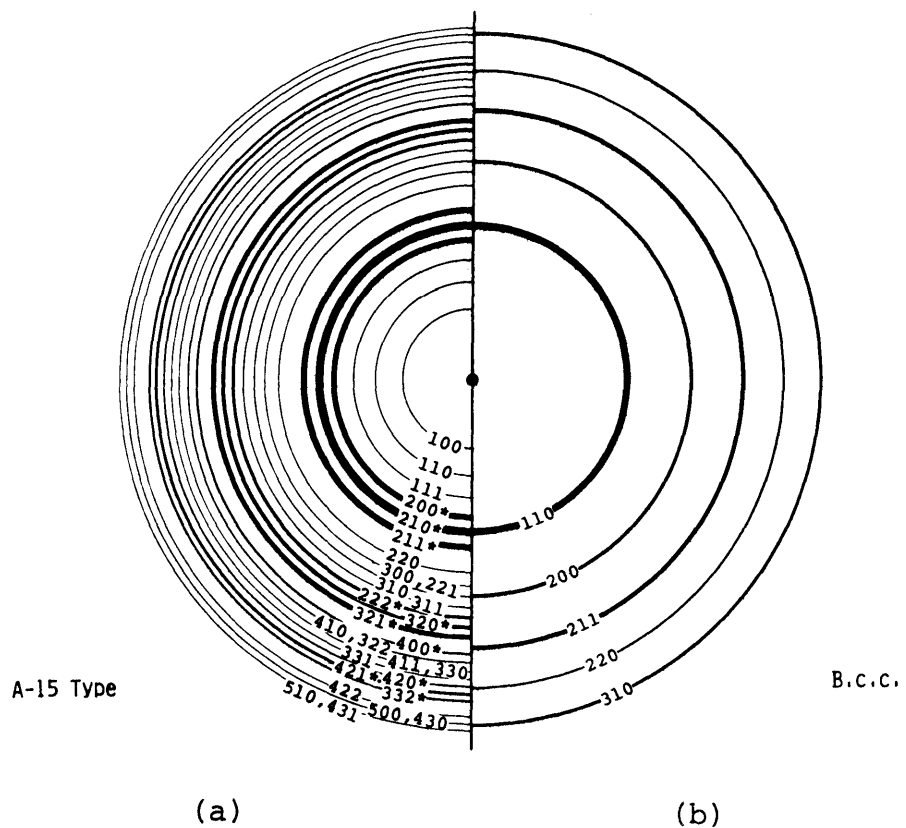
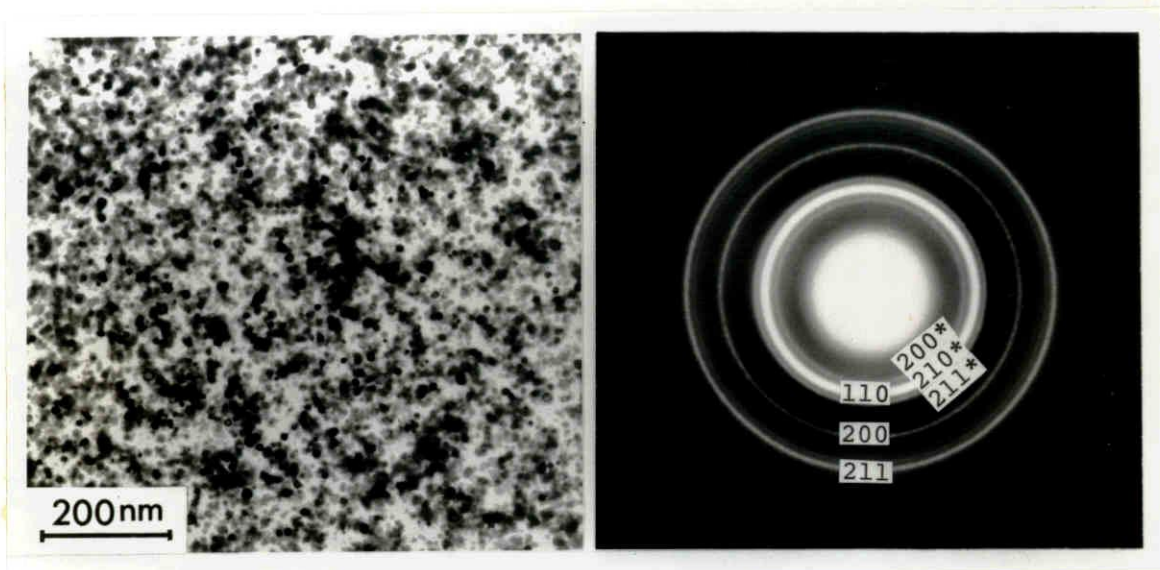


Fig. I-16. Schema of Debye pattern for (a) δ -Cr (A-15 type) and (b) α -Cr (bcc). The width of each ring is roughly proportional to its intensity. Reflection without asterisk in (a) are forbidden but may be excited through double reflections.



(a)

(b)

Fig. I-17. (a) Cr particles grown in the inner zone. $T = 2000^{\circ}\text{C}$, $p = 20$ Torr and $D = 1$ cm. (b) Debye pattern, showing existence of δ -Cr besides α -Cr.

れ、粒径は10 nm以下である。また、Arの圧力を3 Torrに下げた場合にはD=5 cmにおいても粒径10 nm以下の微粒子が得られ、 δ -Crの存在が認められた。このように、inner zoneにおいても粒径が10 nm以下ならば δ -Crは存在する。inner zoneは成長温度が高いことから、 δ -Crの形成が液体窒素により冷やされた下地の効果に起因したものか否かを検討する必要がある。200℃に加熱した下地の上に微粒子を捕集した結果も、液体窒素により冷やした下地の場合と同様に δ -Crが見い出された。従って、下地の冷却効果によるものではないと考えられる。

次に真空蒸着によりアモルファスSiO膜上に成長したCr薄膜の観察結果について述べる。Figures I-18および19は下地が室温の場合に成長した薄膜を示す。平均膜厚はそれぞれ約1 nmおよび10 nmである。デバイ・パターンはそれぞれハローおよびb.c.c.のリングを示している。下地が600℃の場合をFigs. I-20および21に示す。平均膜厚はそれぞれ約2 nmおよび10 nmである。Figure I-20に示した薄膜は粒径20 nm以下の孤立した島から成り、A-15型構造をもっている。それに対して、Fig. I-21に示した薄膜においては隣接した島の間で融合が起っており、デバイ・パターンにはA-15型構造から弱いリングに変わってb.c.c.からの強いリングが存在する。これはA-15型構造が成長初期段階にある粒径の小さい微粒子に特有な構造であること

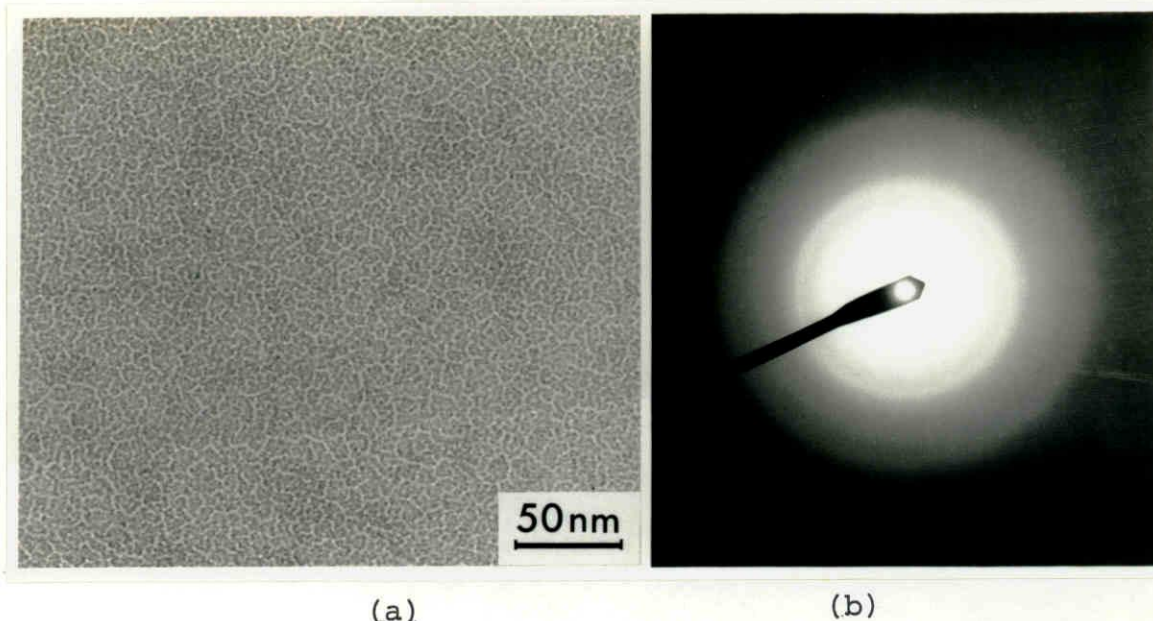


Fig. I-18. Vacuum-deposited Cr film on SiO₂ at room temperature. Mean thickness is about 1 nm. (a) Micrograph, (b) Debye pattern, showing only halos.

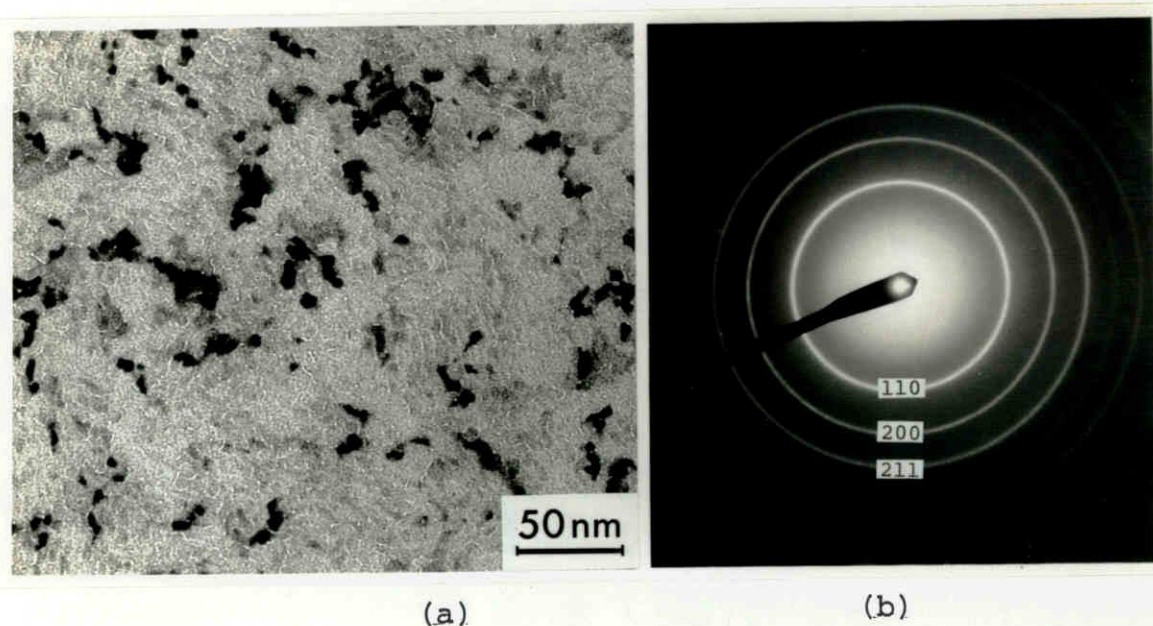
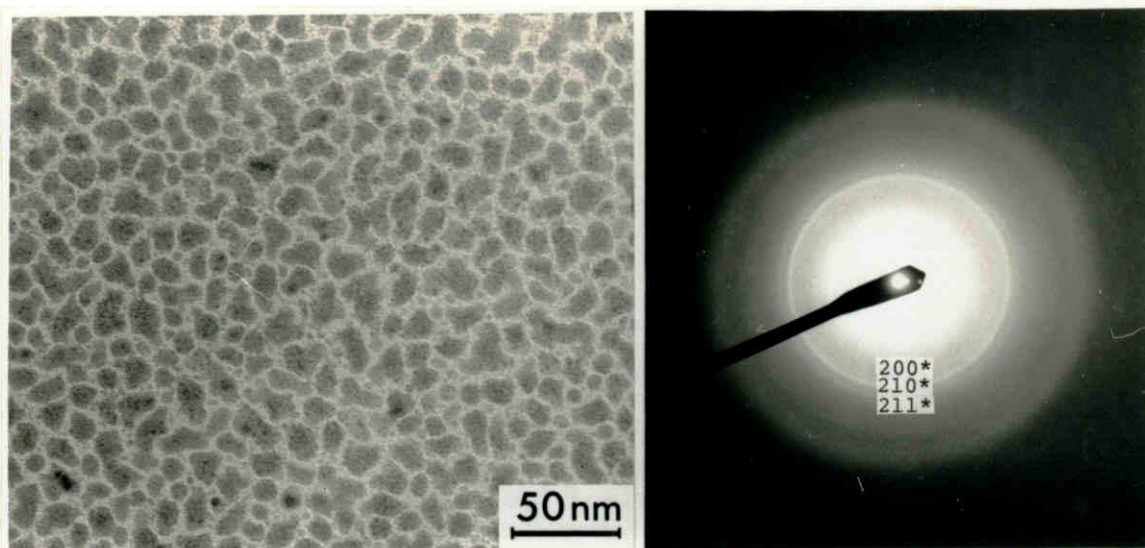


Fig. I-19. Vacuum-deposited Cr film on SiO₂ at room temperature. Mean thickness is about 10 nm. (a) Micrograph, (b) Debye pattern, showing only bcc.

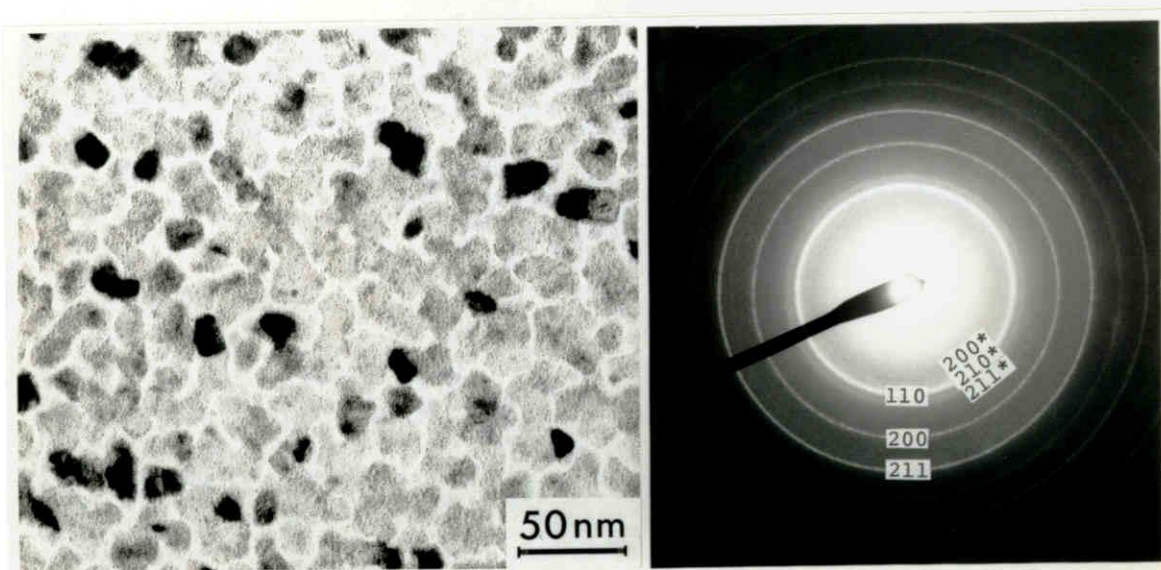


(a)

(b)

Fig. I-20. Vacuum-deposited Cr film on SiO at 600°C.

Mean thickness is about 2 nm. (a) Micrograph,
(b) Debye Pattern, showing A-15 type.



(a)

(b)

Fig. I-21. Vacuum-deposited Cr film on SiO at 600°C.

Mean thickness is about 10 nm. (a) Micrograph,
(b) Debye pattern, showing bcc and a little
A-15 type.

を示し、ガス蒸発法における煙の *inner zone* に成長する Cr 微粒子についての観察結果と定性的に一致する。

α -Cr の晶癖として、鋭い角と稜をもつ立方体 ($R=100\%$) がすでに知られているが、¹⁵⁾ この他に面取りされた菱形十二面体も新たに見い出された。R の成長領域による変化は次の様である: *inner zone* においては $90-100\%$ 、*intermediate zone* においては $70-100\%$ 、そして *outer zone* においては 100% であった。蒸発昇温度が $2,100^\circ\text{C}$ 以上の場合には、Fig. I-22(a) に示されているように滑めらかに彎曲した等厚干渉縞をもつ微粒子が *intermediate zone* において成長することが見い出された。これらの微粒子は Fig. I-22(b) に示されているように平滑な $\{100\}$ 面および $\{110\}$ 面および隣接した (100) 面を滑めらかにつなぐ彎曲した表面により囲まれた外形をもっている。

δ -Cr の晶癖として、 $\{211\}$ 面により囲まれた偏菱形二十四面体および $\{110\}$ 面により囲まれた菱形十二面体がすでに見い出されている。¹⁵⁾ 本実験においては後者の晶癖の見い出される頻度が前者に比べてはるかに高かった (Fig. I-13(a) に矢印で示してある)。

菱形十二面体の δ -Cr 微粒子は 550°C 、1 時間、熱処理によって、外形をほぼ保ったまま非可逆に α -Cr に変態した (Figs. I-23, 24 お

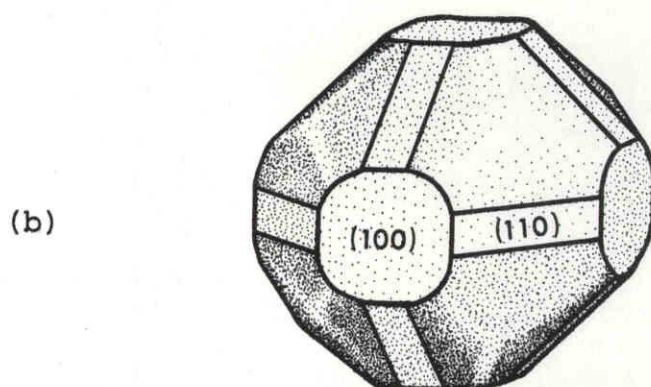
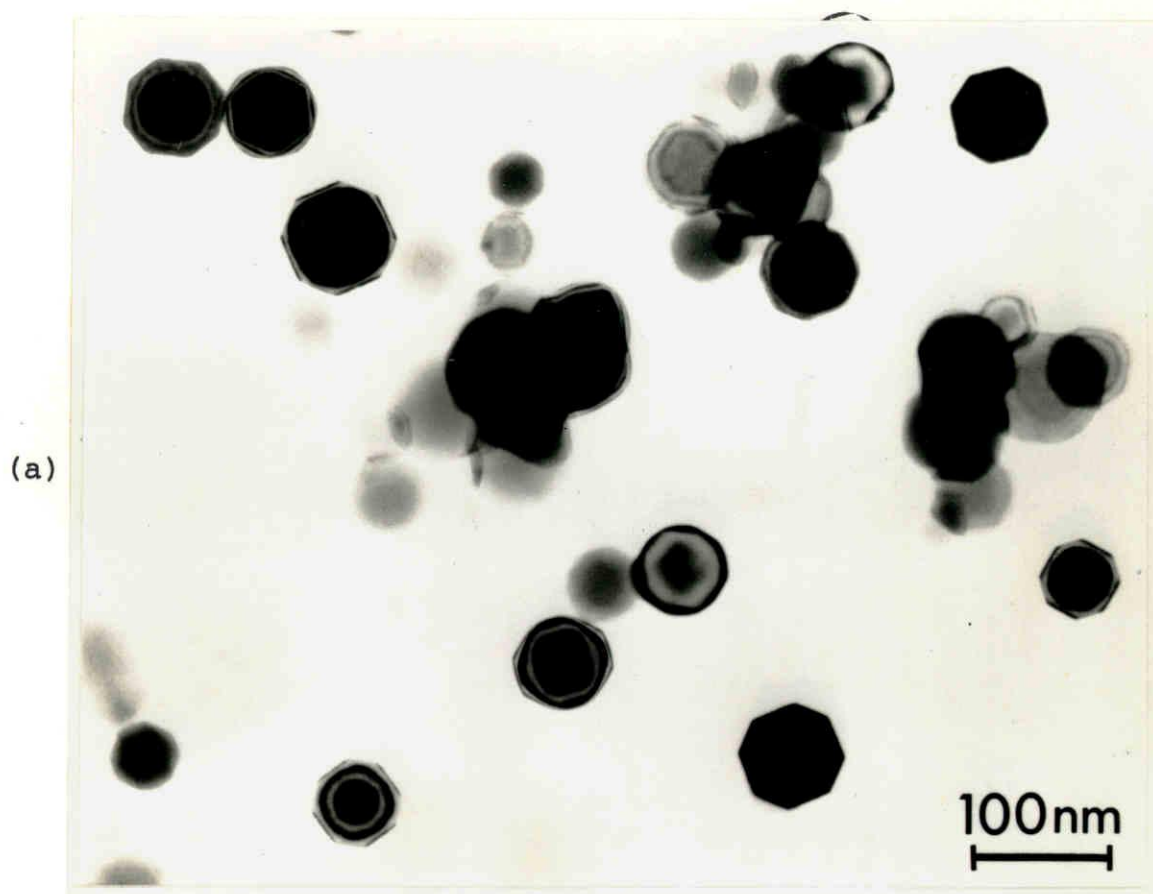


Fig. I-22. (a) Cr particles grown in the intermediate zone. $T = 2250^{\circ}\text{C}$, $p = 15$ Torr and $D = 5$ cm. (b) Illustration of crystal habit for the particles shown in (a).

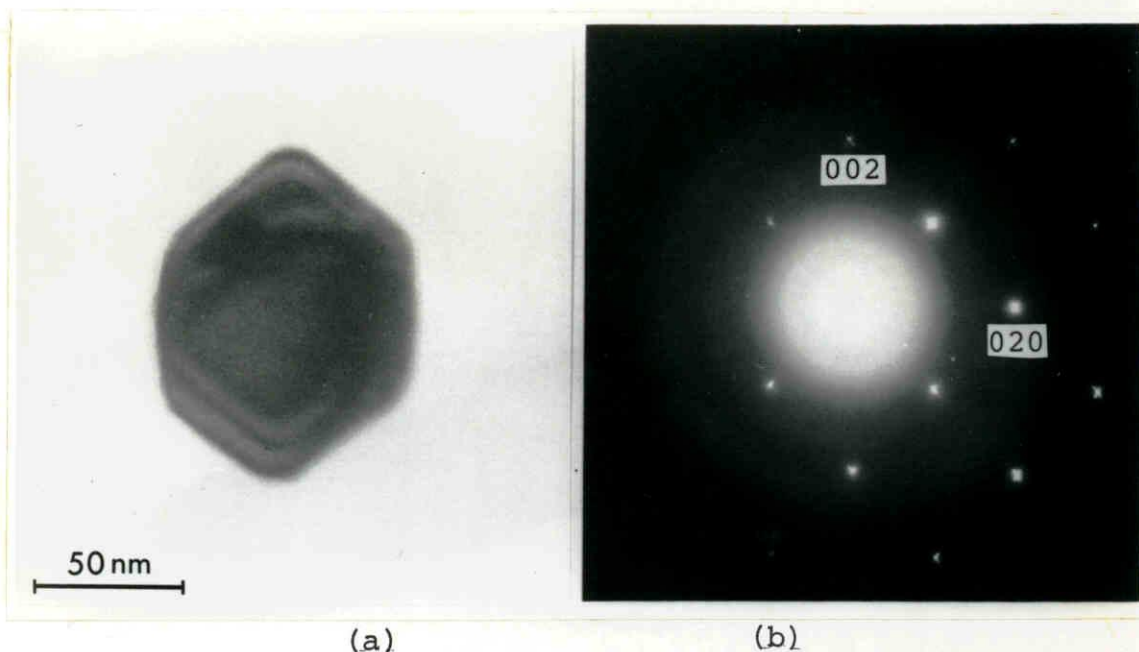


Fig. I-23. (a) Cr particle transformed from A-15 type to bcc structure. (b) Corresponding diffraction pattern taken along the $[100]$ direction for bcc.

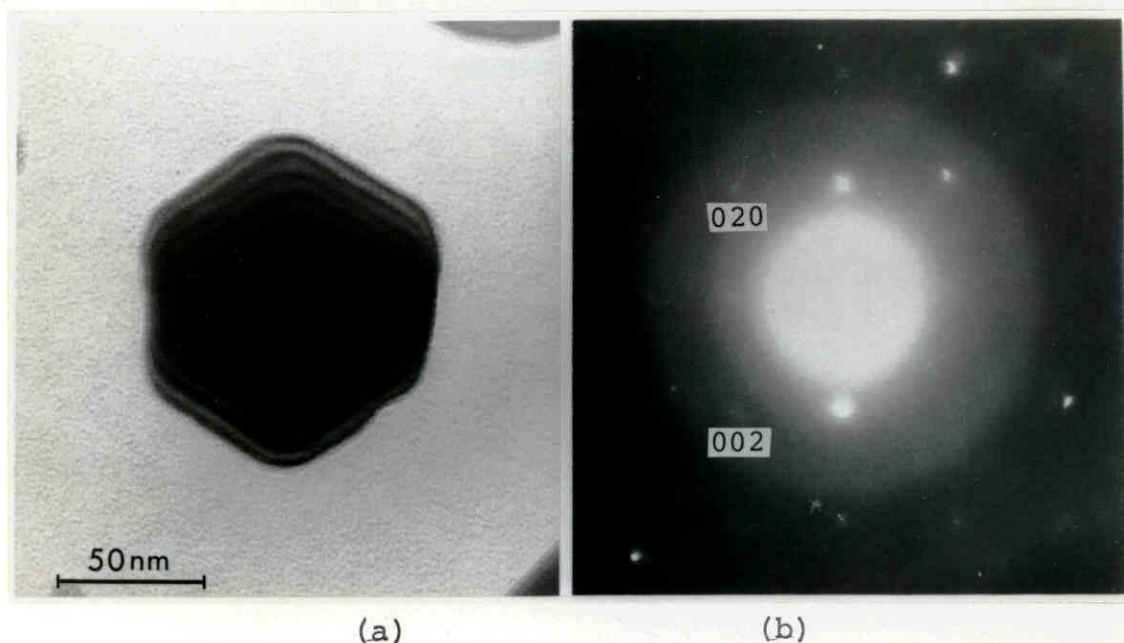


Fig. I-24. (a) Cr particle transformed from A-15 type to bcc structure. (b) Corresponding diffraction pattern taken along the $[001]$ direction for bcc.

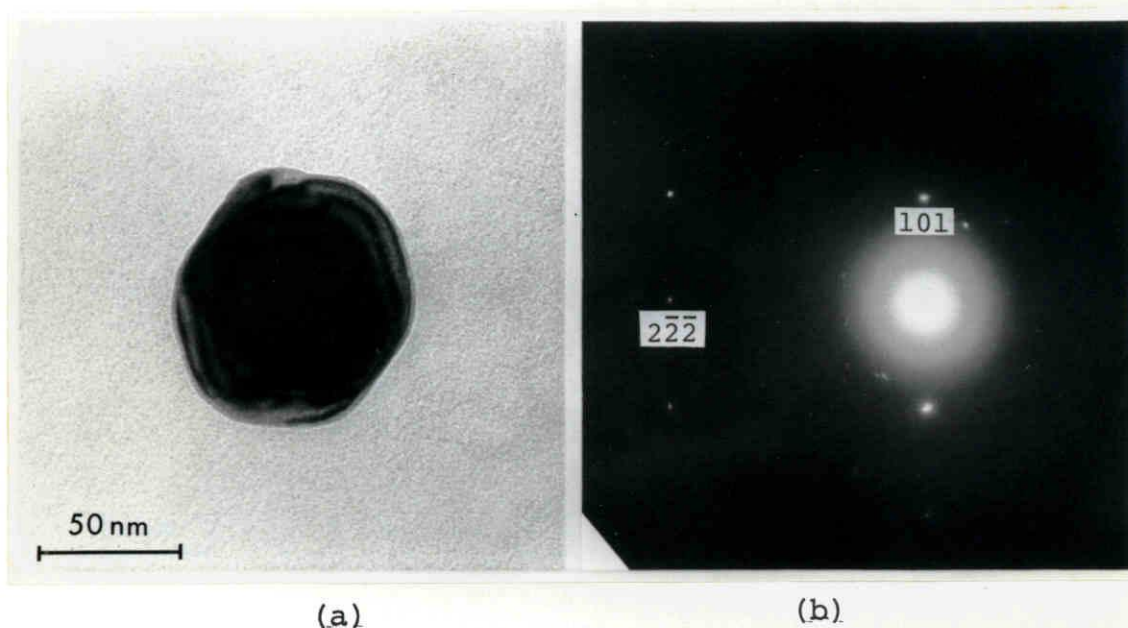


Fig. I-25. (a) Cr particle transformed from A-15 type to bcc structure. (b) Corresponding diffraction pattern taken along the $[\bar{1}\bar{2}1]$ direction for bcc.

および25)。その変態において次の3種類の格子関係が見い出された。

$$(1) \quad \begin{cases} (100)_\delta // (110)_\alpha \\ [010]_\delta // [\bar{1}10]_\alpha, \text{ Fig. I-23,} \end{cases}$$

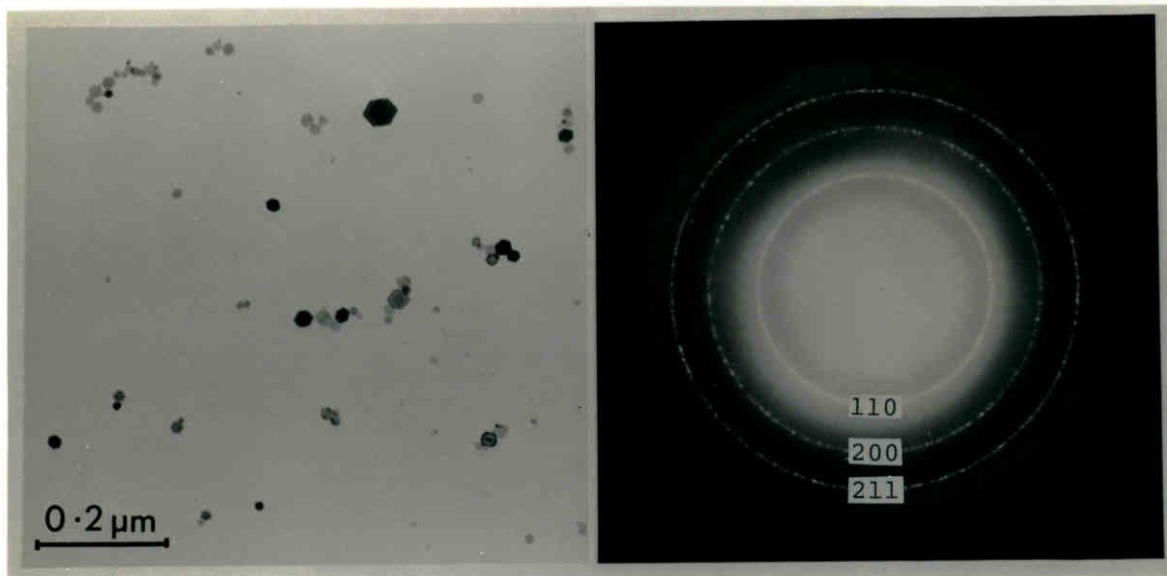
$$(2) \quad \begin{cases} (101)_\delta // (110)_\alpha \\ [010]_\delta // [\bar{1}10]_\alpha, \text{ Fig. I-24, および} \end{cases}$$

$$(3) \quad \begin{cases} (302)_\delta // (110)_\alpha \\ [010]_\delta // [\bar{1}10]_\alpha, \text{ Fig. I-25.} \end{cases}$$

少量の空気を不純物として Ar ガスに混ぜた雰囲気（例えば、Ar ガス 16 Torr、空気 0.2 Torr）の中で蒸発を行なうと、 δ -Cr はいかなる成長領域においても見い出されず、outer zone の外側の領域において形成された少量の Cr_2O_3 を除けばすべての微粒子は b.c.c. 構造をもっていた。

3.2.6 Mo

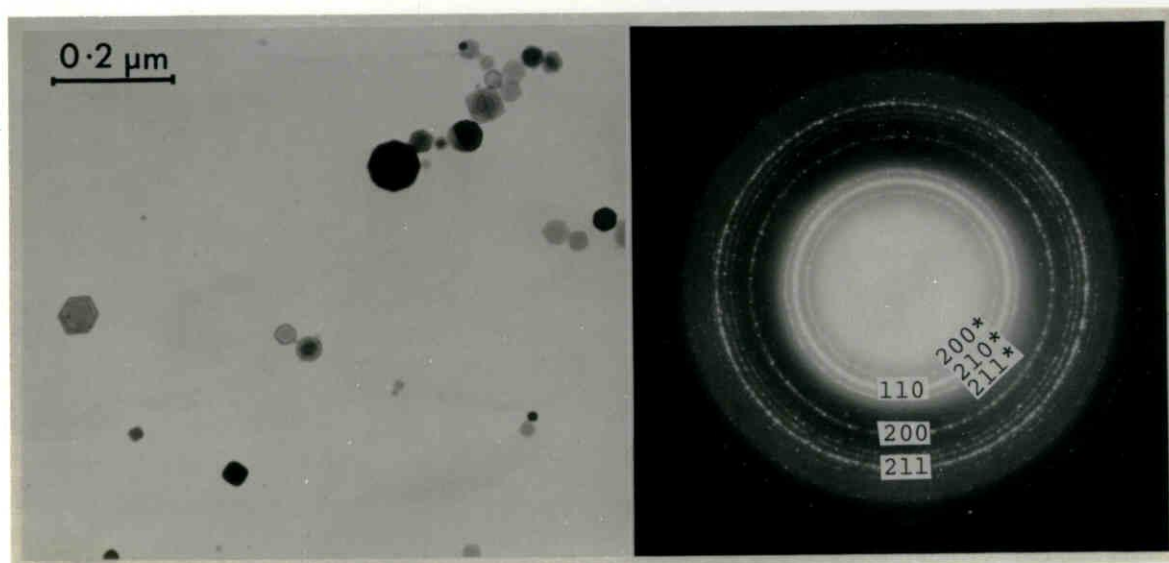
タングステン線を蒸発源として使用した場合、濃い煙を発生させるのに充分な蒸気が得られなかったため、観察された Mo の煙は透明な inner zone と青色の outer zone のただ2つの領域から成っていた。これから2つの zone において成長した微粒子を Fig. I-26 および 27 に示す。inner zone においては b.c.c. の微粒子のみが見い出されたが、



(a)

(b)

Fig. I-26. (a) Mo particles grown in the inner zone. (b) Debye pattern, showing only bcc.



(a)

(b)

Fig. I-27. (a) Mo particles grown in the outer zone, (b) Debye pattern, showing A-15 type and bcc.

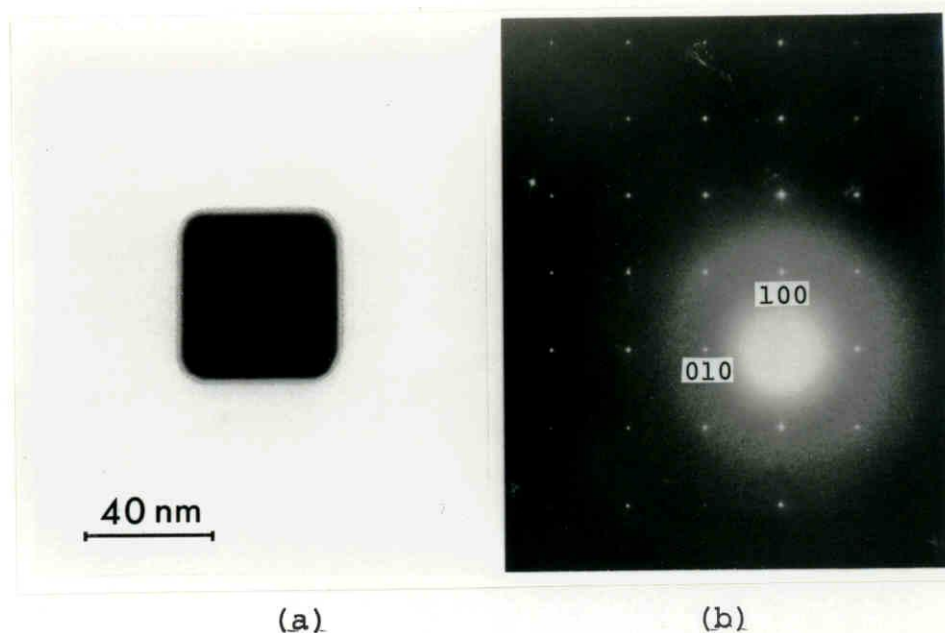


Fig. I-28. A-15 type Mo particle of rounded cube.
 (a) Micrograph, (b) Corresponding diffraction pattern taken along the $[00\bar{1}]$ direction.

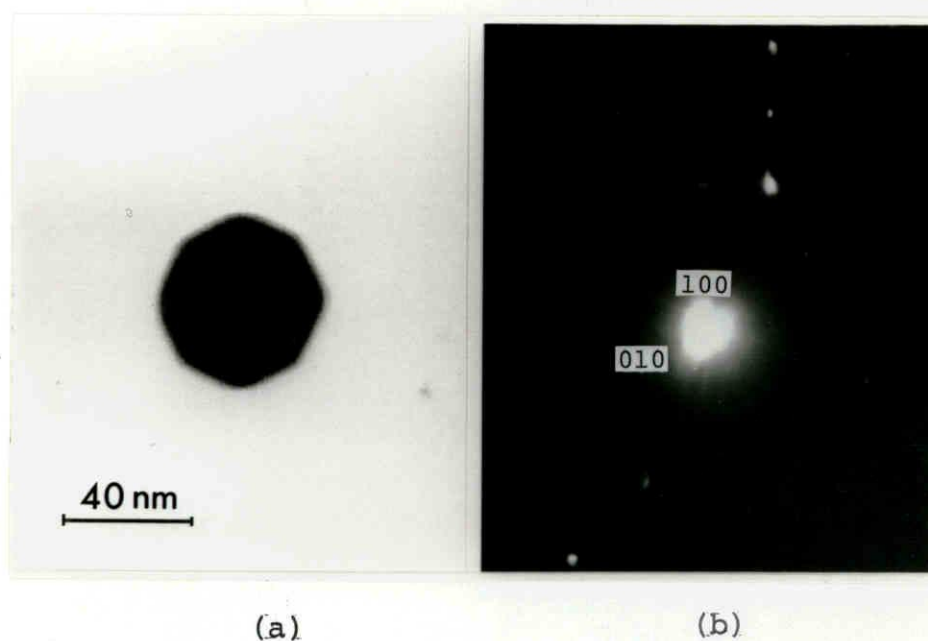


Fig. I-29. A-15 type Mo particle of $\{211\}$ icositetrahedron.
 (a) Micrograph, (b) Corresponding diffraction pattern taken along the $[00\bar{1}]$ direction.

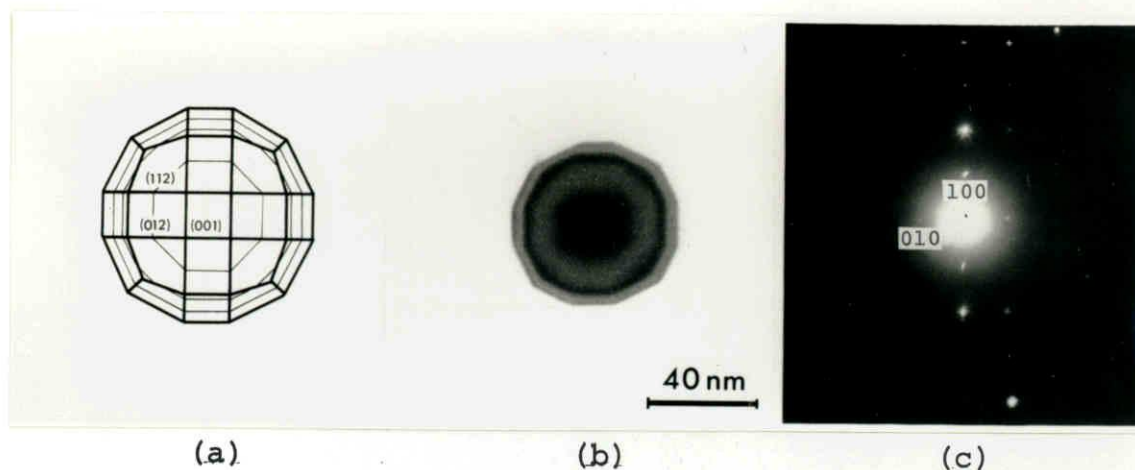


Fig. I-30. A-15 type Mo particle of $\{211\}$ icositetrahedron truncated by $\{100\}$ and $\{210\}$ faces. (a) Polyhedron projected to the $[001]$ direction, (b) Micrograph, (c) Corresponding diffraction pattern taken along the $[00\bar{1}]$ direction.

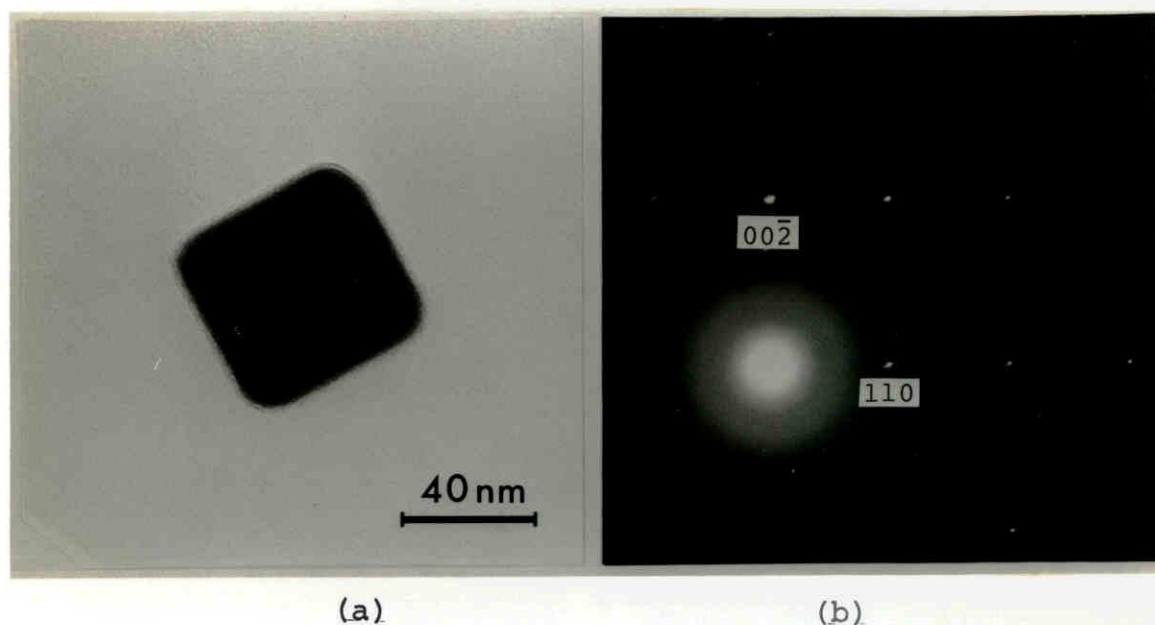


Fig. I-31. (a) Mo particle transformed from A-15 type to bcc structure. (b) Corresponding diffraction pattern taken along the $[11\bar{0}]$ direction for bcc.

Table I-3. Electron diffraction data for Mo particles.

Observed		A-15 type structure*		Bcc structure**	
Intensity	Spacing(nm)	Index	Spacings(nm)	Index	Spacing(nm)
M	0.252	200	0.251		
VS	0.2247	210	0.2241	110	0.2225
M	0.2047	211	0.2046		
VW	0.1771	220	0.1772		
VW	0.1673	300,221	0.1670		
S	0.1573	310	0.1584	200	0.1574
VW	0.1510	311	0.1510		
W	0.1444	222	0.1446		
M	0.1394	320	0.1389		
M	0.1337	321	0.1339		
S	0.1285	---	----	211	0.1285
W	0.1247	400	0.1253		
W	0.1215	410,322	0.1215		
W	0.1180	411,330	0.1181		
VW	0.1147	331	0.1150		
W	0.1119	420	0.1120	220	0.11127
W	0.1091	421	0.1093		
VW	0.1068	332	0.1068		
W	0.0994	---	----	310	0.09952
W	0.0984	510,431	0.0983		

* $a = 0.501$ nm.

** ASTM card No. 4-809.

outer zone においては b. c. c. の他に A-15 型のもつが見い出された。outer zone から摘集した微粒子のデバイ・パターン (Fig. I-27 (b)) から測定した面間隔を Table I-3 に示す。この Mo の A-15 型構造の格子定数は 0.507 ± 0.003 nm である。A-15 型構造の微粒子が煙の outer zone において成長しやすいという傾向は Cr および Mo に共通している。

b. c. c. の Mo 微粒子の晶癖は、Fe 微粒子の場合と同様に、 $R = 0 - 60\%$ の菱形十二面体であった。A-15 型の微粒子のそれは角や稜の丸まった立方体 (Fig. I-28) または δ -Cr と同じ $\{211\}$ 偏菱形二十四面体 (Fig. I-29) であり、その出現頻度は前者の方が高かった。Figure I-30 に示すように $\{100\}$ および $\{210\}$ 面により面取りされた $\{211\}$ 偏菱形二十四面体も稀ではあるが見い出された。これらの 3 種類、 $\{100\}$ 、 $\{210\}$ および $\{211\}$ 面は A-15 型構造において原子密度の最も高い面である。

A-15 型の Mo 微粒子は 600°C 、30 分の熱処理により b. c. c. へ非可逆に変態した。Figure I-31 に示した立方体の Mo 微粒子は Cr の $\delta \rightarrow \alpha$ 変態において見い出された第 3 の格子関係に従って b. c. c. へ変態したものである。

少量の空気を不純物として混ぜた Ar ガス (例えば、Ar ガス 20 Torr、空気 0.2 Torr) の中で蒸発を行なうと A-15 型の微粒子は成長し

ないで、*b.c.c.* の微粒子が大部分であり、*outer zone* には少量の Mo_2O_3 の混在が認められただけである。

タングステン線を蒸発源として用いて作製された Mo 微粒子は約 1% の W を含んでいることが X 線マイクロアナライザーにより検出された。この W 不純物の *A-15* 型構造形成に及ぼす影響を調べるためにタングステン線を用いながらモリブデン線を溶かし切る方法により微粒子を作製した。この場合にも *b.c.c.* の他に *A-15* 型の微粒子が成長していた。従って、 W 不純物が *A-15* 型構造形成の原因ではないと考えられる。この方法により作製された Mo 微粒子は粒径 20 nm 以下であり、その形態は球状であった。

3.2.7 W

Figure I-32 に示すように、粒径は数 nm であり、多くは微粒子は明瞭な晶癖をもっていないが、中には角や稜の丸まった立方体が観察される。この晶癖は 3.2.6 節において述べた Mo 微粒子の晶癖と同じである。電子パターンは *A-15* 型構造 ($\beta\text{-W}$ 構造) からのものに一致し、*b.c.c.* からの反射はない。Table I-4 は面間隔の測定結果を示したもので、格子定数は 0.509 ± 0.003 nm である。

熱処理を 700°C で 15 分間行ほうことにより、*b.c.c.* へ非可逆に変

態した。その際、微粒子間の融合による粒径の増大が認められ、20nmを越えるものも観察された (Fig. I-33)。

Arガスの分圧 35 Torr、空気の分圧 0.1 Torr、雰囲気の中で蒸発を行なうと A-15型の微粒子、他に、純粋な Ar ガスの場合には存在しなかった B.C.C.の微粒子が見い出された。空気の分圧を 0.2 Torr に上げると $WO_{2.90}$ として報告されている酸化物のみが成長した。

Table I-4. Electron diffraction data for W particles

Observed		A-15 type structure*	
Intensity	Spacing(nm)	Index	Spacing(nm)
M	0.255	200	0.255
VS	0.228	210	0.228
S	0.2080	211	0.2078
w	0.1469	222	0.1469
w	0.1413	320	0.1412
M	0.1359	321	0.1360
w	0.1270	400	0.1273
w	0.1110	421	0.1111

* a = 0.509 nm

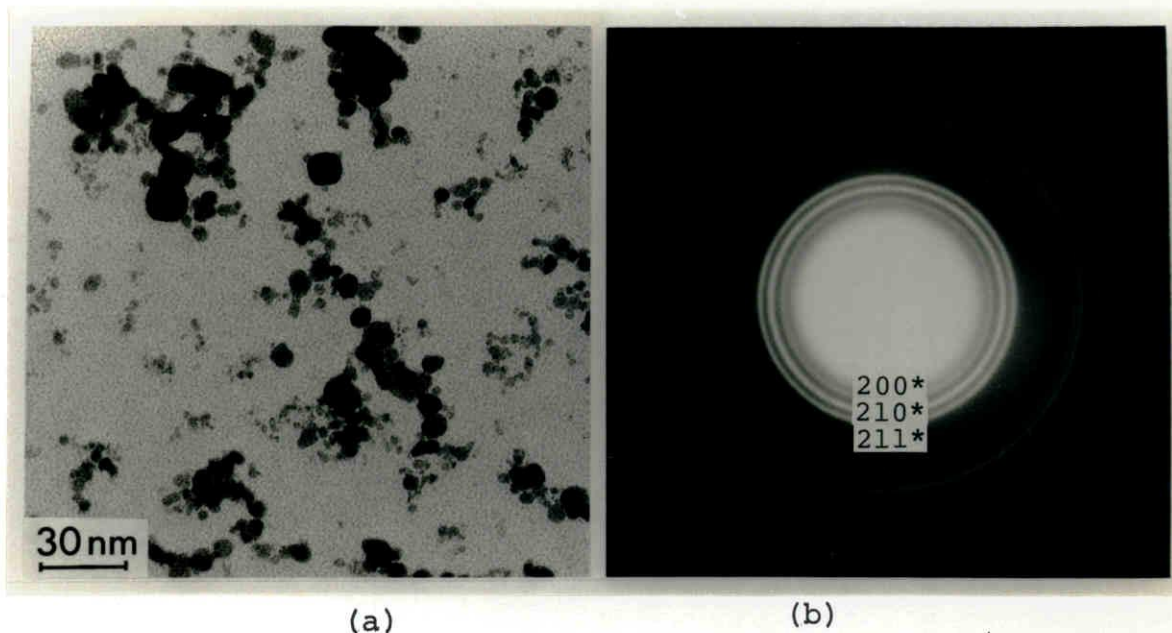


Fig. I-32. (a) W particles, (b) Debye pattern, showing A-15 type.

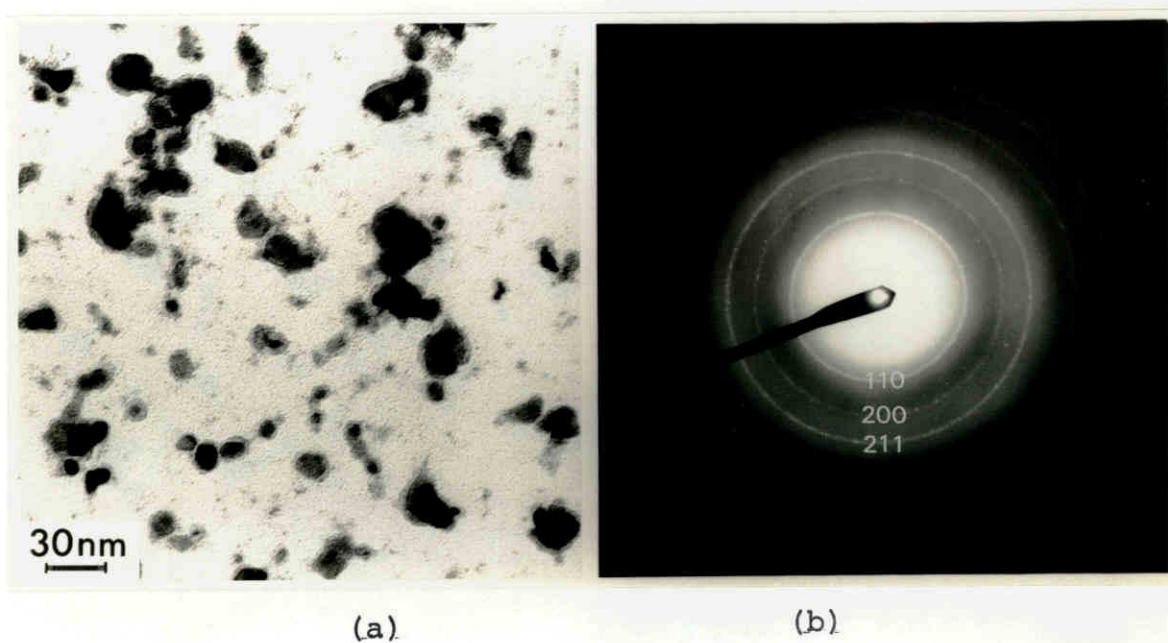


Fig. I-33. (a) W particles annealed at 700°C, (b) Debye pattern, showing bcc.

3.3 まとめ

Table I-5は本実験において観察された微粒子の晶癖および結晶構造をまとめた表である。Fe, V, NbおよびTaの微粒子はb.c.c.構造をもつていたのに対して、CrおよびMoはb.c.c.構造の他にA-15型構造をもつものが見い出され、さらにWにおいてはすべてA-15型構造であった。A-15型構造の微粒子が成長する領域は一般にouter zoneに限られていた。しかし、内部領域においても粒径が10 nm以下の場合にはA-15型構造をもつCr微粒子が見い出された。すでに注目されているように、少量の空気を混ぜたArガスの雰囲気の中においては

Table I-5. Crystal habits and structures of bcc metal particles.

Metal	Crystal habits	Crystal structure
Fe	Truncated rhombic dodecahedra (0-60%)*	Bcc
Nb	-----	Bcc
Ta	-----	Bcc
V	Truncated rhombic dodecahedra (60-80%)	Bcc
Cr	Truncated rhombic dodecahedra (70-100%)	Bcc
	Rhombic dodecahedra	A-15 type
	{211}icositetrahedra	A-15 type
Mo	Truncated rhombic dodecahedra (0-60%)	Bcc
	Rounded cubes	A-15 type
	{211}icositetrahedra	A-15 type
W	Rounded cubes	A-15 type

* Figures in parentheses show the degree of truncation, R.

この構造は形成されず、 β .c.c.構造しか形成されなかった。 Cr 、 Mo および W の $A-15$ 型構造はそれぞれ 550°C 、 600°C および 700°C 以上の熱処理により通常の β .c.c.構造へ非可逆に変態した。

β .c.c.構造をもつ微粒子の晶癖はすべて面取りされた菱形十二面体であった。 Table I-5 から明らかなように、面取り率 R の値は金属に依存している。すなわち、 Fe および Mo の場合は小さく、 V および Cr の場合には大きい。さらに、 R は成長領域と密接に関係しており、*intermediate zone* の特に *inner part* に成長した V 微粒子および角や稜の丸味を帯びた Fe 微粒子は一定の R をもっていた。

$A-15$ 型構造をもつ微粒子の晶癖としては、既に報告されている Cr の $\{211\}$ 偏菱形二十四面体および菱形十二面体の他に、 Mo の $\{211\}$ 偏菱形二十四面体、 Mo および W の角や稜の丸まった立方体が新たに見い出された。

第4章 考察

4.1 b.c.c.構造をもつ微粒子の晶癖

最近、ガス蒸発法により作製された微粒子のうち、ある面取り率の菱形十二面体はウルフ多面体に対応しているという推測がなされている。²⁴⁾ 本研究においては、面取り率 R を定量的に調べることにによりこの推測を検討した。intermediate zone、特にその inner part において成長した微粒子に対する R は一定の狭い領域に限られていた：角や稜の丸まった Fe 微粒子の場合は $R = 59 - 62\%$ 、そして V 微粒子の場合には $R = 59 - 63\%$ であった。さらに、最近の Ti 微粒子に関する研究においても、その R は $58 - 61\%$ であることが示されている。⁴⁴⁾ これらは約 61% の R をもつ菱形十二面体が b.c.c. に対するウルフ多面体であることを暗示している。

作製された微粒子の晶癖をウルフ多面体と比較することは、微粒子の様々な晶癖を整理し、成長機構に関する知見を得る上で有益である。ウルフ多面体は結晶の占める全体積を一定とするものうち、

$$\int \gamma(\vec{n}) dA = \min.$$

を満足するような外形として定まる。⁴⁵⁾ γ は単位面積当りの表面自由エネルギーで \vec{n} の関数である。 dA は表面の面積要素、 \vec{n} はその面に垂直な単位ベクトルで面の方位を表わす。このような熱力学的に安定な

結晶、外形は表面自由エネルギーの異方性によって規定される。ウルフ多面体が実際に観察されるような結晶は大きさがオーダーとして 10 nm から μm の範囲にあるものに限られると考えられる。注目する系が大きくなる程、表面の効果は効かなくなるためである。他方、系があまり小さくなると、巨視的な表面エネルギーという熱力学的概念を用いることが出来なくなるためである。ガス蒸発法による微粒子は熱平衡のもとにおいて成長するわけではない。明らかに成長形とわかる微粒子が *outer zone* において成長していることはすでに知られている。^{24, 27)} 従って、ウルフ多面体との比較には、成長条件がウルフ多面体を形成するのに充分であるか否かを検討する必要がある。この検討のために、先ず、半径 50 nm の球形の Au 微粒子が原子の表面拡散によって平衡形に変わるために要する時間は 400°C において 0.01 秒に過ぎないという計算結果⁴⁶⁾ をもとに、ここでの実験を考えてみる。本実験においては、金属を蒸発中の不活性ガスの流れの速さは約 30 cm/sec 、⁴⁷⁾ そして、 400°C 以上の温度領域は蒸発源から約 1.5 cm の距離まで広がっている⁴⁸⁾ と考えられる。これらの値は、上の計算結果と合わせて、*intermediate zone* に成長する微粒子は全表面自由エネルギーを最小にするのに十分な時間をもち得ることを示している。

絶対零度における B.C.C. 構造の結晶のウルフ多面体は面取りされた菱形十二面体であることが、第1近接および第2近接原子間の相互

作用を考慮に入れた Broken Bond Model⁴⁹⁾ による表面エネルギーの計算から期待される。⁵⁰⁾ 付録に掲げた Fig. A-5 に示すように、その面取り率は第1近接に対する第2近接原子間結合エネルギーの比 ρ に依存する。b.c.c. および f.c.c. 金属における2原子間の相互作用ポテンシャルとして Morse ポテンシャル；

$$\phi(r)/\phi(r_0) = \left[1 - \exp\{-\alpha(r-r_0)/r_0\} \right]^2 - 1$$

があらゆる種類の格子変形（一様な膨張、収縮、せん断変形など）を含む問題に適用できることが知られている。⁵¹⁾ ここで、ポテンシャルに含まれるパラメータ、 $\phi(r_0)$ 、 α および r_0 の値は、昇華熱、格子定数および圧縮率の実験値を正確に再現するように決定されている。b.c.c. 金属の代表として鉄を選び、これに対する Morse ポテンシャルから ρ を計算すると 1.747 が得られる。Figure A-5 から $\rho = 1.747$ に対応した R は 63.6% であることがわかる。この計算された R の値は本実験において Fe 微粒子から測定された値、59-62% とよく一致している。バナジウム金属に対する Morse パラメータが計算されていないため、V 微粒子の R を予測することが出来ないが、もし、この金属も鉄と同じ ρ を持つとすれば、V 微粒子に対してもよい一致がみられることになる。

金属結晶に対して、Broken Bond Model を適用し、Morse ポテンシャルによりその第1近接、第2近接原子間結合エネルギーを決める

ことの妥当性については疑問の点が残る。それにも拘わらず、実験値と計算値とのよい一致は大すじにおいては上記の考え方の正しいことを反映しているものと思われる。ちなみに、f. c. c. 金属微粒子においても、この Broken Bond Model および Morse ポテンシャルから期待されるウルフ多面体は実際に観察された晶癖とかなりよく合っている（付録 A 参照）。

有限温度においては、表面自由エネルギー γ の方位依存性を表わす極図形、いわゆる γ -プロットの内向きの“とんがり”（尖点、*cusp*）は表面エントロピーの寄与により温度の上昇とともに浅く鈍くなる。⁴⁵⁾ そのために、ウルフ多面体の隣接した面は滑めらかにつながり、角や稜は丸味をもつてくると期待される。このことは、Fe 微粒子において観察されたが、V 微粒子は常に比較的鋭い角や稜をもっていた。

inner zone は他の 2 つの *zone* に比べ最も温度が高いため、⁵²⁾ 核生成後の微粒子が融合によって成長するにも拘わらず三次元的に整った外形をもっている。この *zone* において成長する微粒子の表面拡散も充分起っていることを示すもので、その外形はウルフ多面体を反映したものにほると期待される。この予測に反して、*inner zone* に成長した微粒子の R は、V 微粒子の場合のように 60-80% の間に散らばっていたり、Fe 微粒子の場合のようにほとんど 0% に限られてい

た。実際に観察された晶粒と予想されたものの間の不一致はまた説明することは出来ないが、この zone における微粒子の粒径が小さいことに起因しているのかもしれない。ウルフの定理においては角や稜のエネルギーは無視されているが、これらの角や稜は粒径が小さくなる程無視できなくなり、重要になってくる。⁵³⁾ ちなみに、粒径が約 20 nm の面取りされた菱形十二面体の場合に、角および稜にある原子の数を計算すると、全表面原子数の 10% 近くも占めていることがわかる。

outer zone においては、原子の表面拡散が極めて遅い温度において微粒子の成長が進行しているものと推測される。従って、融合成長よりもむしろ、各々の原子の微粒子表面上における凝結による成長が主な機構と考えられる。次節で述べるように、outer zone におけるこの成長様式は多重双晶粒子や A-15 型構造のような成長初期段階に固有な構造をもつ微粒子が成長することとも関連している。また実際には、f. c. c. および h. c. p. 金属の場合に、板状粒子のような明らかな成長形が outer zone において成長している。さらに、この zone において成長する微粒子は不純物ガスの影響を受けやすい。outer zone におけるこれらの成長条件が R を 60% から逸脱させたり、分散させたりしているものと考えられる： R 微粒子においては $R = 0\%$ 、 V 微粒子においては $R \approx 80-90\%$ 。 R と V とで $R \approx 60\%$ を境として互いに反対方向にずれる理由については不明である。

4.2 A-15 型構造の形成

δ -Cr の安定性に関して、今まで次のような3つの仮説が提案されている。

- 1) δ -相は粒径の小さいことが本質的に効いている微粒子固有の構造である。¹⁸⁾
- 2) δ -相は融点直下における高温相である。¹⁹⁾
- 3) α -相は高温においてのみ安定であり、室温においては δ -相の方がより安定である。しかも、 α -相は容易に焼入れされる。しかし、微粒子の粒径が小さく、その表面が清浄な場合には α から δ -相への変態が起こる。²⁴⁾

ここで、本実験において δ -Cr が見い出された条件をまとめると、

- (i) 一般に、煙の *outer zone* に限られ、その粒径は大体 10 nm から 100 nm であった。
- (ii) しかし、*inner zone* においても、粒径が 10 nm 以下になると、 δ -Cr の混在が認められた。
- (iii) 真空蒸着により作製された Cr 薄膜においては、下地温度が 300 °C を越える場合には 20 nm 以下の孤立した島状構造の不連続膜は δ -Cr であったのに対して、連続膜を形成し始めると δ -Cr は消滅し、 α -Cr が見い出された。下地温度が 300 °C 以下の場合には、 δ -Cr は見い出されず、平均膜厚が 2 nm

以下の薄いときには非晶質であり、膜厚が厚くなると α -Crであった。

となる。ただし、既に指摘されているように、ガス蒸発法により δ -Cr微粒子が成長するには不活性ガスは純粋でなければならない。

(ii) および(iii)の結果は粒径の小さいことが δ -相の形成に必要な条件であることを示しており、上記の3つの仮説のうち1)を支持するものである。蒸着膜中の粒径20nm以下のCr微粒子は600°Cにおいても δ -相であったのに対して、粒径数十nmから100nmの δ -Cr微粒子(Figs. 23-25)はそれよりも低い温度(550°C)において α -相へ変態した。これは、 δ -相は粒径が小さい程安定であることを示している。

outer zone においては粒径が10nmを超える微粒子でさえ δ -相を維持している理由は、その成長温度が*inner zone* よりもはるかに低いことによる。そのため、 δ が α -相へ変態できずにそのまま構造を維持して成長したものと考えられる。同様にして、A-15型構造をもつMo微粒子が*outer zone* において見いだされることも理解できる。これらの結果は、f.c.c.金属微粒子の成長において多重双晶粒子が*outer zone* に見いだされる²⁴⁾という実験結果と対応しているものと考えられる。即ち、*outer zone* においては微粒子がその成長初期段階に特有な構造を維持したまま成長できると考えられる。b.c.c.金

属に対する A-15 型構造と f. c. c. 金属に対する多重双晶粒子の間には、
後者は微粒子内に弾性歪を保持しているのに対して、前者は持っていない
という相異はあるが、それらの成長領域および安定性において類似
した性質をもつと指摘することが出来る。

熱処理による δ から α -相への非可逆的な変態は仮説 2) を暗示する
実験結果とも解釈できる。⁵⁴⁾ なぜなら、非可逆に $\delta \rightarrow \alpha$ 変態が起こ
るということは室温において本来安定な α -相へある活性化障壁を乗り
越えてもどつたことを示しているからである。さらに、ガス蒸発法
においては高温相がしばしば室温の微粒子に観察されるからである。

仮説 3) は次のような推測のもとに立てられたものである： 菱形
十二面体は b. c. c. 構造に特有な晶癖であるため、菱形十二面体の δ -Cr
は最初 α -Cr として成長した後、 δ -相に変態したものであろう。もし、
これが正しいとすると、成長した δ -Cr 微粒子の外形と結晶構造の間
の関係から、その変態に際して外形を保つたまま、

$$(110)_\delta \parallel (110)_\alpha$$

$$[\bar{1}10]_\delta \parallel [\bar{1}10]_\alpha$$

なる格子関係をもつて α から δ へ変態したと考えざるを得ない。しか
し、熱処理による δ から α への変態の場合に観察されたものと一致し
ない。従つて、 $\alpha \rightleftharpoons \delta$ 変態において同じ格子関係が成立するとする
ならば、菱形十二面体の δ -Cr は δ -相において直接形成され、この

相を維持しているものと考えた方が合理的である。

3つの仮説1), 2)および3)のうち、仮説2)を強く支持する実験的証拠が未だ示されていないこと、仮説3)は受け入れ難いこと、および本実験結果を考慮すると、仮説1)が $d\text{-Cr}$ の安定性について核心をついたものと結論できる。

本実験において、A-15型構造はCr、MoおよびW微粒子においてのみ見い出された。これは、この構造がクロム族(Cr、MoおよびW)に特有なものであることを示している。Fe、V、NbおよびTa微粒子は粒径が数nmの場合でもA-15型構造の痕跡は何ら見い出されなかった。しかし、真空蒸着により作製されたFeおよびV微粒子からのハロー・パターンがA-15型構造により説明されている¹⁸⁾ことを考慮すると、これらの微粒子においても更に粒径が小さくなればA-15型構造が見い出される可能性はある。

第II部 ダイヤモンド型半導体微粒子

第1章 序

$f.c.c.$ ^{20,23,55)}、 $f.c.c.$ ^{20,24)} および $b.c.c.$ 構造²⁸⁾ をもつ金属微粒子がガス蒸発法により作製され電子顕微鏡法により研究されてきたが、ダイヤモンド構造をもつ微粒子の研究は取り残されていた。天然ダイヤモンドをはじめ、半導体素子の作製に関連して気相からエピタキシャル成長したシリコンおよびゲルマニウムなどの結晶形態、特にその表面の形態については多くの研究が行なわれている。⁵⁶⁻⁵⁹⁾

本実験においては、 Si および Ge の微粒子をガス蒸発法により作製し、それらの晶癖および結晶構造を調べた。その結果、 Si 微粒子に典型的な晶癖は8枚の $\{111\}$ 面により面取りされた $\{311\}$ 偏菱形二十四面体であり、 Ge のそれは面取りのない $\{311\}$ 偏菱形二十四面体であることが明らかになった。 Ge の場合には、 $f.c.c.$ 金属に特徴的な多重双晶粒子も見い出された。これらの晶癖を示す微粒子は通常のバルクの構造と同じダイヤモンド構造をもっていた。しかし、 Ge の煙の *inner zone* には、従来報告のない新しい結晶構造をもった Ge 微粒子が成長することが見い出された。

第2章 実験方法

微粒子の作製、捕集および観察方法は第I部のb. c. c. 金属に対するものと同様である。第I部において述べた高真空装置の他に、今回超高真空装置を用いて、より清浄な雰囲気において微粒子を作製することも試みた。この装置の蒸発室はイオンポンプおよびソーブションポンプにより 1.2×10^{-8} Torrまで排気され、オイルフリーの真空が得られた。メインバルブを閉じた後の洩れおよびアウトガスによる圧力上昇は 10^{-7} Torr/min. と従来の装置より1桁以上の改良が行なわれた。蒸発源としてタングステンボートを用いた。Arガスの純度は99.999%、SiおよびGeの場合は99.999%であった。

蒸発源温度 T およびガスの圧力 p の範囲は、それぞれSiの場合は、 $T = 1800 - 2000^\circ\text{C}$ および $p = 3 - 15$ Torr、Geの場合は、 $T = 1500 - 1900^\circ\text{C}$ および $p = 3 - 40$ Torrであった。Geの場合には少量の乾燥空気を混ぜたArガス中における蒸発も行ない、新結晶構造の形成に及ぼす不純物ガスの影響を調べた。

第3章 実験結果

3.1 Si および Ge の煙の特徴

Figure II-1 に 10 Torr の Ar ガス中において形成された Si 微粒子の煙を示す。この煙は通常の金属微粒子の煙に見られるところの3つ成長領域、すなわち、暗い *inner zone* (A)、明るい *intermediate zone* (B) および暗い *outer zone* (C) より成っている。タンブスチン・ボート両端から立ち昇る明るい *intermediate zone* の形成は蒸気が下から、ガスの対流により冷やされ凝集がさかんに行っていることを示す。ガスの圧力が 5 Torr より低い場合には Si の煙はこのような蠟燭の焰状の形態にはならず、²⁷⁾ 蝶々状になった。ガスの圧力による煙の形態の変化は Mg の煙において既に詳細に観察されている。²⁷⁾

ところが、Ge の煙は、Fig. II-2 に示すように、単に広い *inner zone* (A) および大へん明るい *outer zone* (B) から成っていて、Si の煙に見られたような露に *intermediate zone* と指定することの出来る領域をもたない。これは、Ge の蒸気は蒸発源の近傍においては凝集しないで *outer zone* まで拡散して、そこで始めて凝集が起こるためと考えられる。明るい *outer zone* B の外側の領域においても微粒子が成長していることが電子顕微鏡観察によって認められたが、煙

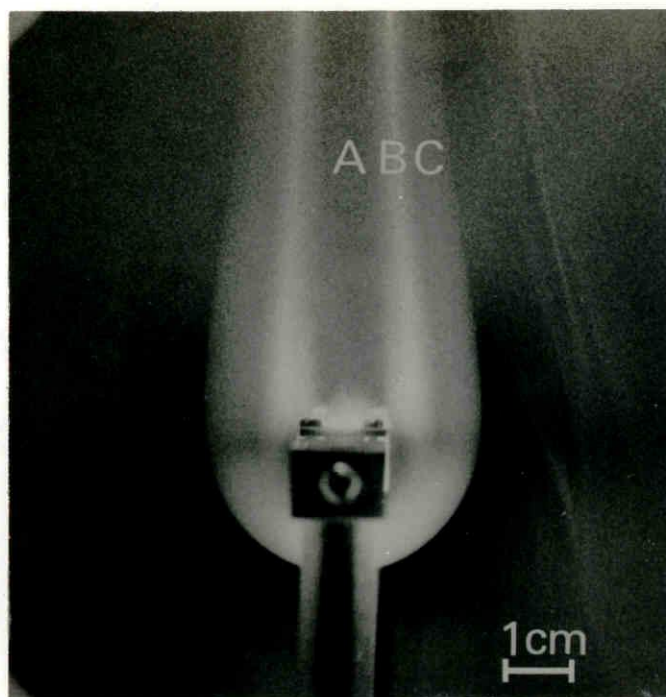


Fig. II-1. Smoke of Si particles in Ar gas. $T = 2000^{\circ}\text{C}$, $p = 10$ Torr.

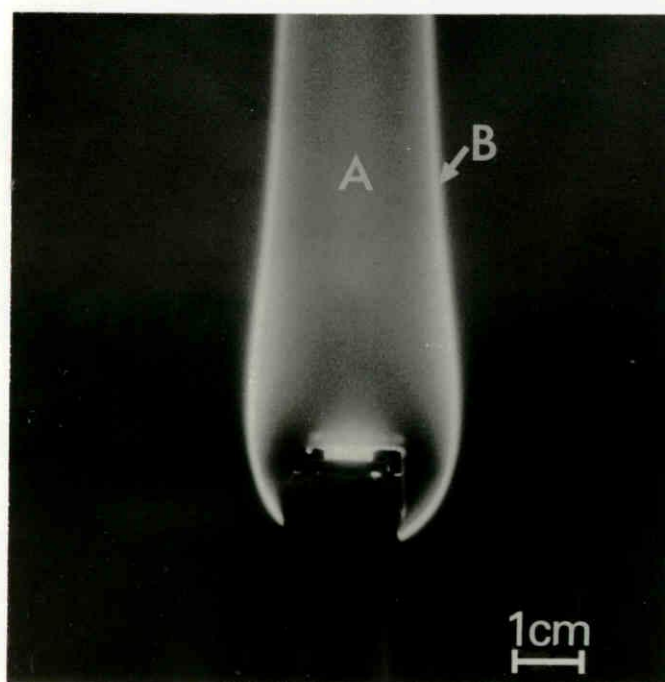


Fig. II-2. Smoke of Ge particles in Ar gas. $T = 1700^{\circ}\text{C}$, $p = 20$ Torr.

の肉眼による観察では見ることが出来なかった。以後、特にことわらない限り、この *outer zone* の外側の領域も *outer zone* と呼ぶことにする。
Ge の煙は実験した圧力の範囲内では同じ構造をもっており、*Si* の場合に見られた蝶々状の煙になることはなかった。

3.2 *Si*

inner zone および *outer zone* において成長した微粒子は粒径が約 20 nm で、明瞭な晶癖を示さなかった。それに対して、*intermediate zone* において成長したものは粒径が約 50 nm と大きく、すべ

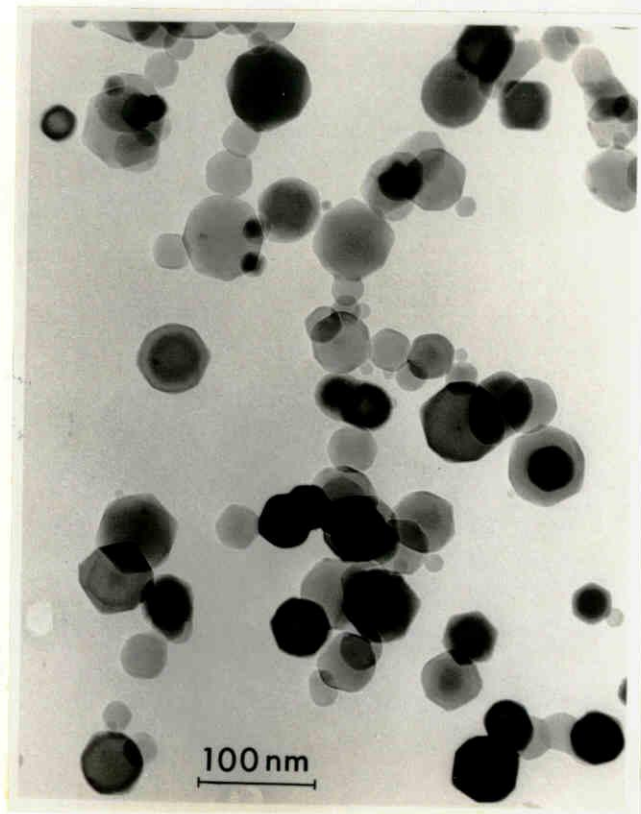


Fig. II-3. Si particles grown in the intermediate zone.

$T = 1900^{\circ}\text{C}$, $p = 7 \text{ Torr}$.

7の作製条件において明瞭な多面体の晶癖を示した (Fig. II-3)。
いかなる zone において成長した微粒子も通常のダイヤモンド構造をも
っていた。Figures II-4, 5 および 6 はそれぞれ $[100]$ 、 $[110]$ お
よび $[111]$ 方位から撮影した多面体粒子の電子顕微鏡像および制限
視野回折パターンである。これらの電子顕微鏡像に見られる輪郭およ
び等厚干渉縞および回折パターンの解析から微粒子の晶癖は Fig. II-7
に示された 24 枚の $\{311\}$ および 8 枚の $\{111\}$ 面により囲まれた多面
体 ($\{111\}$ 面により面取りされた $\{311\}$ 偏菱形二十四面体) である
ことが明らかにされた。Figures II-8, 9 および 10 はこの多面体を
上記の 3 方位に沿って投影したときに期待される輪郭、等厚干渉縞お
よび回折パターンを示したものである。微粒子の角や稜が少し丸みを帯
びていることを除けば、これらは観察された Figs. II-4, 5 および 6 と一致
している。ガス蒸発法により作製された 20 種類以上の元素の微粒子
の中では、この晶癖は δ_2 において初めて見いだされたものである。
上述の単結晶の他に (111) 面を双晶面とするスピネル式⁽⁶⁰⁾の双晶も見
いだされた。従来、 $\{311\}$ および $\{111\}$ 面により囲まれた多面体はス
ピネル族の鉱物 ($MgAl_2O_4$ など) に見られる晶癖として知られてい
る。⁽⁶¹⁾

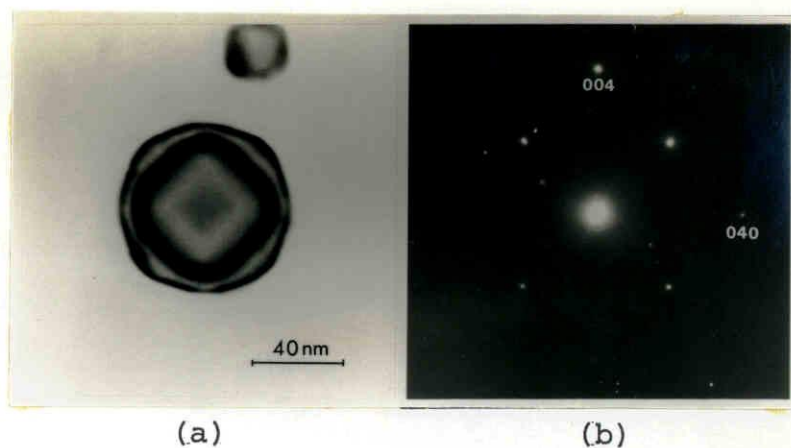


Fig. II-4. (a) Micrograph of a Si particle, (b) Diffraction pattern taken along the $[1\bar{0}0]$ direction.

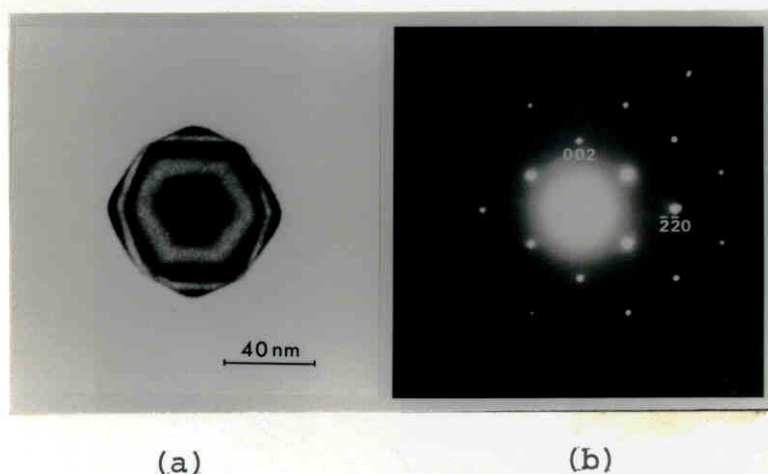


Fig. II-5. (a) Micrograph of a Si particle, (b) Diffraction pattern taken along the $[1\bar{1}\bar{0}]$ direction.

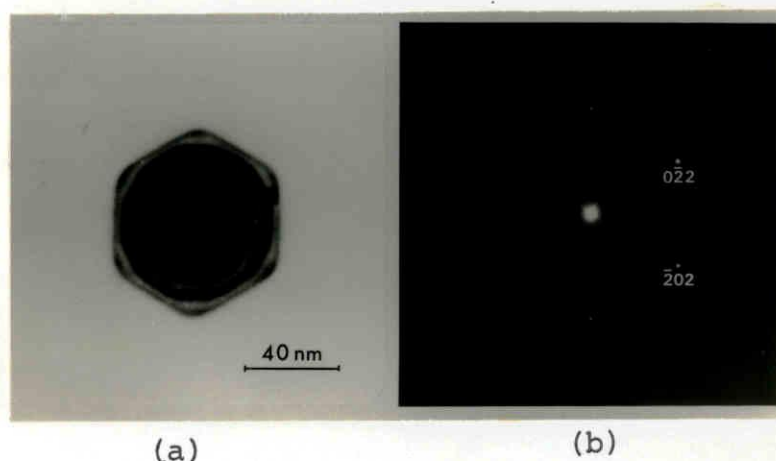


Fig. II-6. (a) Micrograph of a Si particle, (b) Diffraction pattern taken along the $[1\bar{1}\bar{1}]$ direction.

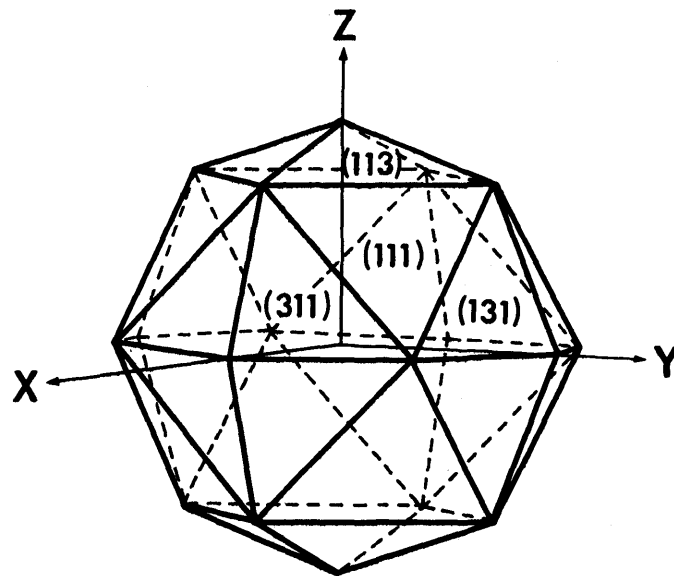


Fig. II-7. Clinographic projection of $\{311\}$ icositetrahedron truncated by eight $\{111\}$ faces.

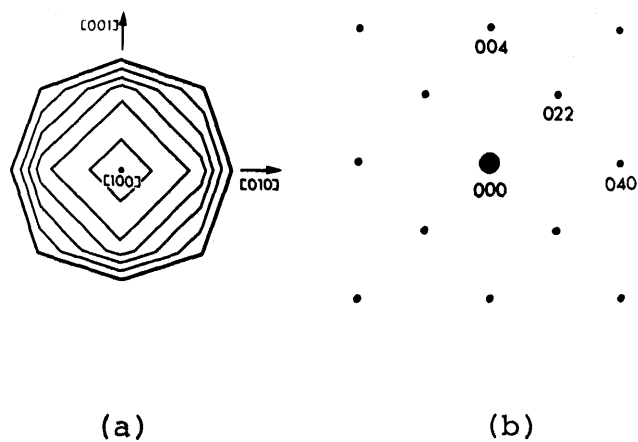


Fig. II-8. (a) Projection of the truncated $\{311\}$ icositetrahedron to the $[100]$ direction, (b) Corresponding diffraction pattern.

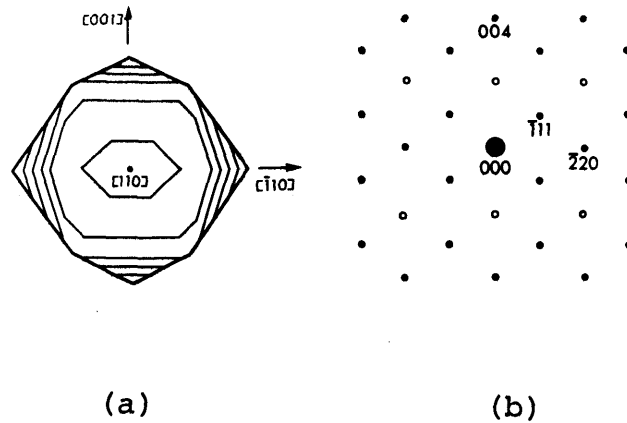


Fig. II-9. (a) Projection of the truncated $\{311\}$ icositetrahedron to the $[110]$ direction, (b) Corresponding diffraction pattern. White circles indicate forbidden reflections for diamond structure appearing due to double reflections.

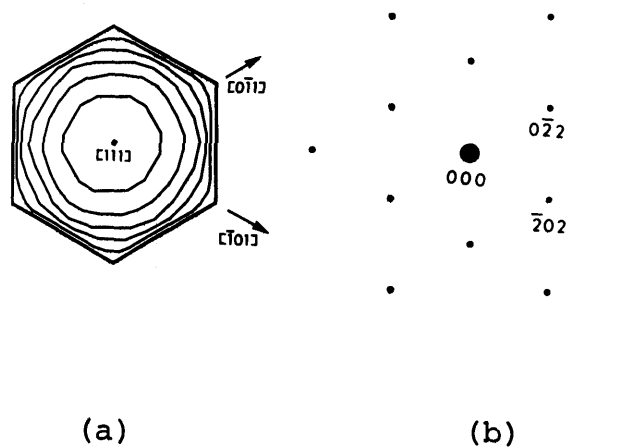


Fig. II-10. (a) Projection of the truncated $\{311\}$ icositetrahedron to the $[111]$ direction, (b) Corresponding diffraction pattern.

3.3 Ge

inner zone において成長した微粒子は粒径が 20 nm より小さく明瞭な晶癖を示さなかった。純粋な Ar ガス中において作製される場合にはこれら微粒子からのデバイ・パターンにはダイヤモンド構造による回折リングに重なり、多くの余分なリングが常に現われた。これはダイヤモンド構造以外の構造をもつ微粒子の存在を示している。この構造については次節において詳しく述べることにする。

一方、*outer zone* において成長した微粒子は通常のダイヤモンド構造だけからの回折リングを示した。この *zone* において成長した微粒子の粒径および形態が蒸発源温度 T およびガスの圧力 p によって変化する様子を Fig. II-11 に示した一連の写真によって表わす。ここに示された微粒子はいずれも *outer zone* のうちで最も明るく見える領域 (B) から捕集されたものである。Figure II-11 から、粒径は T が高い程また p が高い程大きくなっていることがわかる。この傾向は他の多くの金属微粒子において既に見い出されている。²⁶⁾ さらに、 T および p がそれぞれ 1700°C および 30 Torr 付近において明瞭な晶癖をもつ微粒子が見い出された。Table II-1 は本実験において見い出された晶癖をまとめたものである。Ge は Si とは異なり、晶癖の種類が多く、その中には f. c. c. 金属の微粒子に特有なもの (多重双晶粒子、三方両錐体、三角または六角板状粒子、棒状粒子) も見い出された。

Table II-1. Crystal habits of Si and Ge Particles

Element	Category	Crystal habits	Twin planes
Si		{311}icositetrahedra truncated by {111}	none
		Twins on (111) after the spinel law	one
Ge	1a	{311}icositetrahedra*	none
	1b	Twins on (111) after the spinel law	one
	2	Truncated pentagonal decahedra (multiply-twinned particles)	five
	3	Truncated triangular bipyramids	one
	4	Triangular or hexagonal plates	several
	5	Rods	one or more

* A few particles are truncated by eight {111} faces as for Si particles.

Geの煙の領域(B)より外側の領域において成長した微粒子は領域(B)から外側へ離れる程粒径は小さくなり、明瞭な晶癖をもたなくなつた。

Table II-1に掲げたGe微粒子の晶癖を順次説明する。

Cat. 1. {311}面により囲まれた偏菱形二十四面体 (Fig. II-12)

この晶癖がGe微粒子に典型的なもので、見い出される頻度が最も高い。Figures II-13, 14 および 15 はこの晶癖をもつ微粒子をそれぞれ [100]、[112] および [111] 方位から撮影した電子顕微鏡像および回折パターンである。Si微粒子に観察された{111}面による面取りはほとんどの場合観察されなかったが、ごく稀に面取りされた偏菱形二十四面体も見い出された (Fig. II-16)。Siの場合と同様にスピネル式の双晶も見い出された。

偏菱形二十四面体は δ -Cr 微粒子の晶癖として既に知られている。しかし δ -Cr の結晶面は $\{211\}$ 面であるが、本実験において見い出された Ge のそれは $\{311\}$ 面である。

Cat. 2. 面取りされた五角十面体 (多重双晶粒子)

この微粒子は超高真空装置を用いて蒸発を行なった場合に見い出されたもので、その成長領域は *outer zone* のうち最も内側、すなわち *inner zone* と接する領域であった。Figures II-17 (a) および (b) に Ge の多重双晶粒子の電子顕微鏡像および回折パターンをそれぞれ示す。この多重双晶粒子は Fig. II-18 に示された外形をもつものと決定することが出来た。Figures II-19 (a) および (b) はこの外形から予想される電子顕微鏡像および回折パターンである。Figure II-19 (b) に示した白ぬきの丸は (a) において影を施した部分からの回折斑点を表わし、各々の回折斑点につけた "とげ" (*spike*) は屈折効果による斑点の分裂方向を表わす。Figure II-18 に示した外形は f. c. c. 金属において見い出されている 10 枚の $\{111\}$ 面により囲まれた五角十面体に似ている。しかし Ge の多重双晶粒子は f. c. c. 金属²⁴⁾ のそれとは異なり、稜、角および双晶面に沿って $\{311\}$ 面により面取りされていることが特徴的である。さらに、 $\{111\}$ 面ではなく $\{311\}$ 面のみにより囲まれた多重双晶粒子も見い出された。この構造は $\{311\}$ 偏菱形二十四面体と密接な関係を持っている。すなわち、Fig. II-12

の影を施した部分がその多重双晶粒子を構成する5つの部分のうちの一つに対応している。

よく知られているように、 $\{111\}$ 面で囲まれた正四面体5個を格子歪なしに $\{111\}$ 面を双晶面として順次輪転的に結合していくと、Fig. 20 (a)に示すように、第1と第5の正四面体の間に 7.5° の間隙が生じるが、一般の多重双晶粒子にはこの間隙は見られない (Fig. II-20 (b))。これは、結晶全体の弾性的な歪により担われているものと考えられている。⁶²⁾ Figure II-17の多重双晶粒子もこの例であって、完全な5回対称を示している。

この完全な5回対称をもつ多重双晶粒子の他に、Figs. II-21 および 22 に示すように、面状の欠陥を含み、上述の 7.5° の間隙が事実上見られるものも見い出された。Figure II-21 の微粒子には矢印で示した箇所に双晶境界の1つに沿って欠陥が入っている。Figure II-22 の微粒子には1つの四面体を2つに分割するように (110) 面にほぼ平行な欠陥が入っている。Figures II-21 (b) および 22 (b) において白い円で囲まれた回折斑点は $7 \pm 1^\circ$ の分裂を起こしている。この角度は先に述べた間隙の角度と良く一致している。後者の欠陥に沿って約6 nmの間隔で転位に特徴的なコントラストが観察された (Fig. II-23)。この間隔は 7.5° の小角結晶粒角を形成するために必要な刃状転位 ($b = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ ⁶³⁾) の並びの間隔1.5 nmとは一致しないが、

この欠陥が小角結晶粒界であることを示唆している。さらに、多数の互いに平行な薄い双晶が欠陥部分から(111)面に平行に微粒子の端まで導入されていた。この薄い双晶の繰り返しに起因した回折斑点の伸び(streak)が回折パターンに見られる(Fig. II-21(b)および22(b))。このような欠陥を含んだ多重双晶粒子においては、格子の弾性歪によってではなく、塑性変形によって75°の間隙が收容(accommodate)されていると解釈できる。多重双晶粒子が潜在的にもつこの間隙による不一致が、このような仕方で收容される例を示したのは本実験が始めてである。ダイヤモンド構造の多重双晶粒子としては、ここに示したGe以外では輪座双晶(cyclic twin)と呼ばれる天然および人工のダイヤモンドが報告されているのみである。^{64,65)}

Cat. 3. {311}面により面取りされた三方両錐体

f. c. c. 金属の三方両錐体は{111}面の4により囲まれているが、^{24,66)} Geのそれは角や稜が面取りされている(Fig. II-24)。その面取りの面は{311}面と推定される。水素中でSiH₄を熱分解することにより作製されたSi微粒子に三方両錐体が見い出されるという報告があるが、この場合には{311}面による面取りはない。⁶⁷⁾

Cat. 4. 三角または六角板状粒子

板状粒子には常に弱い非整数の回折斑点が現われた(Fig. II-25)。これは、f. c. c. 金属微粒子において既に明らかにされているように、

板面に平行な繰り返し双晶が存在することも示している。²⁴⁾ また、板状粒子の中央付近に10 nm程の大きさの斑点状のコントラストが常に観察された。これが何に起因するものか明らかではない。

Cat. 5. 棒状粒子

Figure II-26 に示すように $[\bar{1}10]$ 方向に伸びており、一枚または複数枚の双晶面を含んでいた。

3.4 Ge の新しい結晶構造

3.4.1 晶系の決定

Figures II-27(a) および (b) はそれぞれ *inner zone* において成長した微粒子の電子顕微鏡像およびデバイ・パターンである。ダイヤモンド構造からの回折リング以外の多くの余分のリングは Ge の新しい結晶構造の形成を示唆している。*inner zone* から捕集された試料には常にダイヤモンド構造と新結晶構造が混在していた。新結晶構造の形成は不活性ガスの種類および蒸発源の材料には依存しなかった。デバイ・パターンから測定した面間隔を次ページの Table II-2 に示す。この新構造は従来報告されている Ge の構造^{68,69)} とも同定できなく、さらに、酸化物や窒化物 (ASTM Cards Nos. 9-379, 9-479, 21-902, 21-999, 11-69 および 11-554) とも同定することが出来

Table II-2.
Electron diffraction data for germanium particles

Observed		Tetragonal unit cell ^{a)}		Diamond structure	
Intensity (visual)	Spacing (nm)	Index	Spacing (nm)	Index	Spacing (nm)
M	0.537	100	0.537		
S(broad)	0.457	101	0.461		
		002	0.452		
vw	0.380	110	0.379		
vw	0.346	102	0.346		
S	0.3268	—	—	111	0.3267
M	0.2919	112	0.291		
vw	0.268	200	0.268		
M	0.2569	201	0.257		
vw	0.242	210	0.240		
vw	0.231	211	0.232		
		202	0.231		
vw	0.213	212	0.212		
S	0.2000	203	0.2004	220	0.2001
w	0.1858	221	0.1857		
S	0.1791	300	0.1789		
M	0.1704	—	—	311	0.1705

^{a)} $a = 0.537$ nm and $c = 0.904$ nm.

なかった。Hull-Davey チートを用いてすべてのリングに正方晶 ($a = 0.537$ nm, $c = 0.904$ nm) の指数を付けることが出来た。この単位胞から計算された面間隔は測定されたものとよく一致している。Figure II-28 は観察された回折リングをダイヤモンド構造および正方晶からのリングと比較した図である。

3.4.2 熱処理の効果

正方晶の Ge 微粒子を含む試料を電子回折装置内で加熱することにより構造の変化を調べた。350°C では2時間後に正方晶からのリングは弱くなり、ダイヤモンド構造からのリングが残くなるという変化が

観察された。しかし、 400°C では20分後に正方晶からのリングは完全に消滅して、強度が増したダイヤモンド構造からのリングのみが残った。変態したあと室温にもどしても正方晶の相の形成は見られなかった。この非可逆性はこの相が室温において準安定であることを示している。類似の非可逆性は第I部3.2.5節で述べたように $\delta\text{-Cr}$ から $\alpha\text{-Cr}$ の変態において既に報告されている。

3.4.3 不純物ガスの影響

Figure II-29にArガスおよび空気に分圧がそれぞれ20および0.4 Torrの雰囲気において蒸発を行なった際、*inner zone*において成長した微粒子を示す。そこに見られる20 nmから30 nmの大きさの微粒子は数 nm の小さな微粒子の集合体であることが電子顕微鏡像 (Fig. II-29(a)) からわかる。デバイ・パターン (Fig. II-29(b)) はただ3つのハローを示すのみで、これら3つのハローの位置はダイヤモンド構造からの111、220-311および331-422回折リングの位置にそれぞれ一致している。このことは、空気を含む雰囲気中で成長する微粒子は酸化物または他の不純物層におおわれるために融合を通しての grain growth が妨げられていることを意味している。しかしこれらの微粒子を真空中 ($\sim 10^{-5}$ Torr) において 450°C に加熱するとハローパターンはダイヤモンド構造の鋭いリングに変化した。

inner zone において成長した微粒子とは対照的に、*outer zone* において成長した微粒子の回折パターンは通常のダイヤモンド構造からの鋭いリングを示した (Fig. 30)。これらの微粒子の表面は細かい凹凸をもち荒れていた。表面の荒れについては少量の空気を含んだ雰囲気中において作製された Mg 微粒子においてすでに報告されている。¹⁰⁾

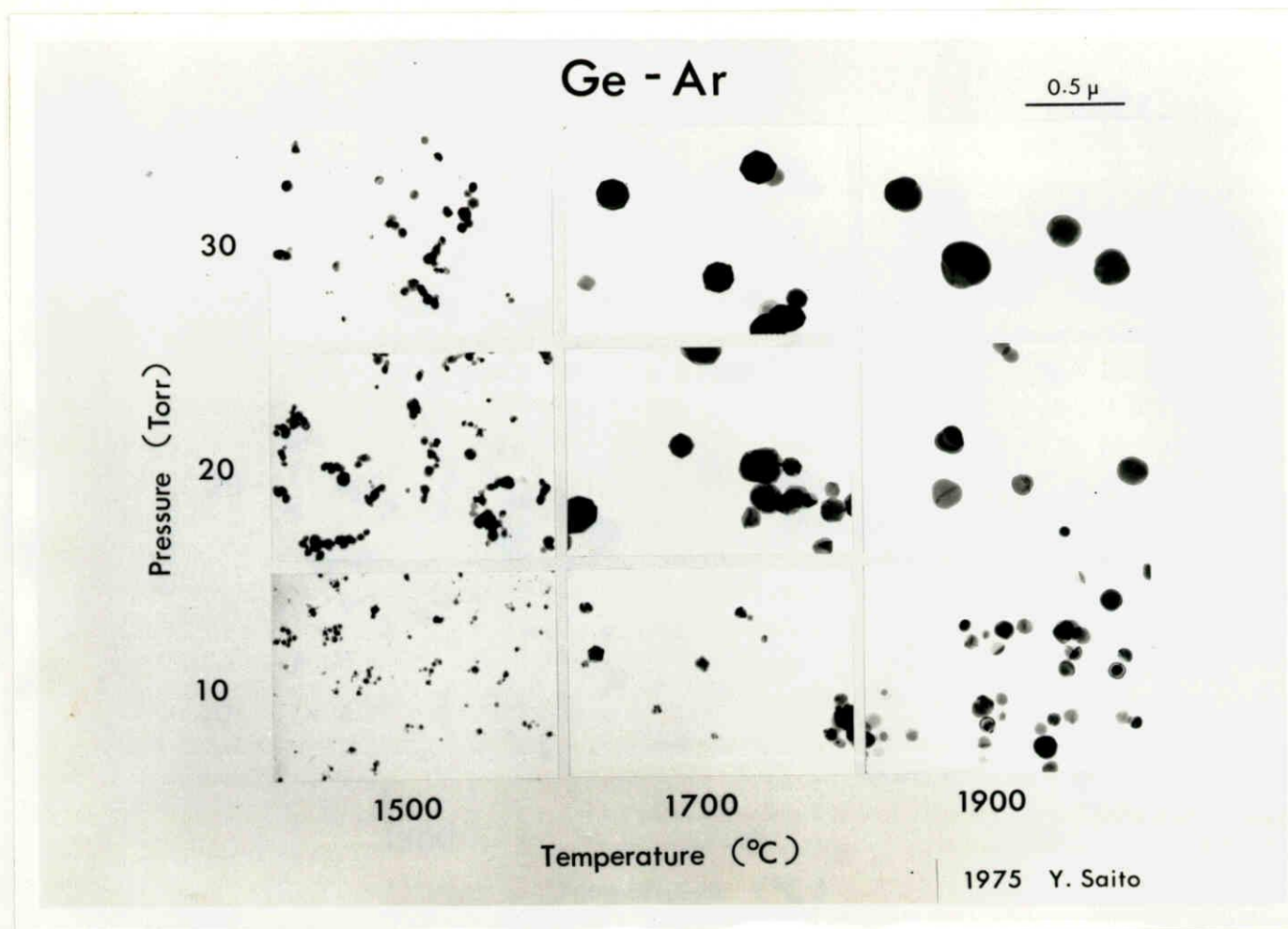


Fig. II-11. Ge particles grown in the outer zone at various evaporation temperatures and argon pressures.

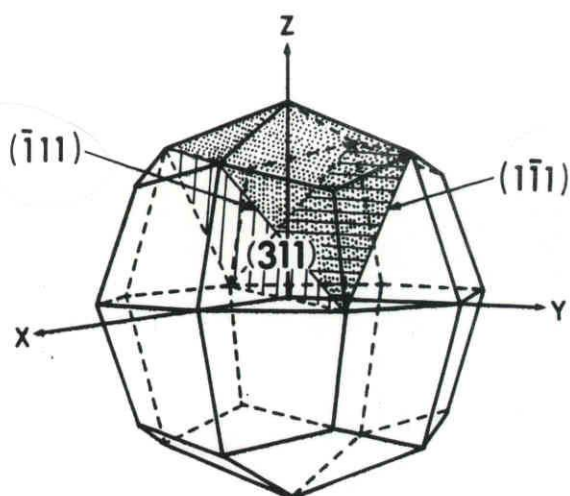


Fig. II-12. Clinographic projection of $\{311\}$ icositetrahedron.

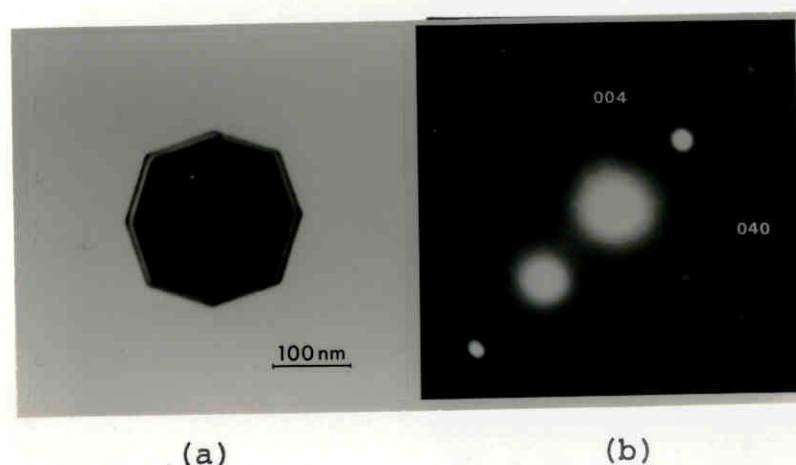
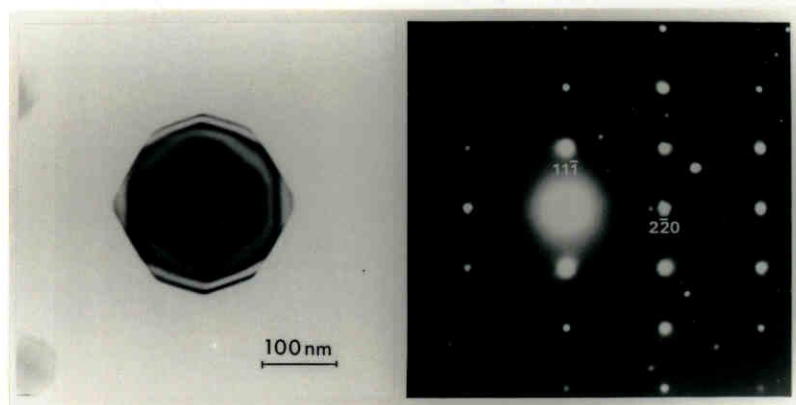


Fig. II-13. $\{311\}$ icositetrahedron of Ge particle.
 (a) Micrograph, (b) Diffraction pattern taken along the $[\bar{1}00]$ direction.

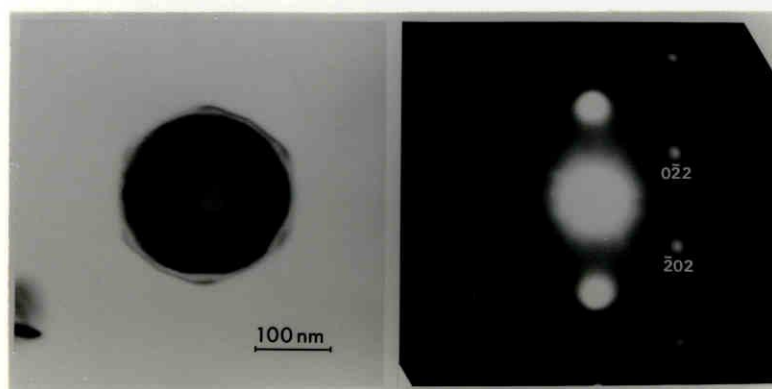


(a)

(b)

Fig. II-14. $\{311\}$ icositetrahedron of Ge particle.

(a) Micrograph, (b) Diffraction pattern taken along the $[1\bar{1}2]$ direction.

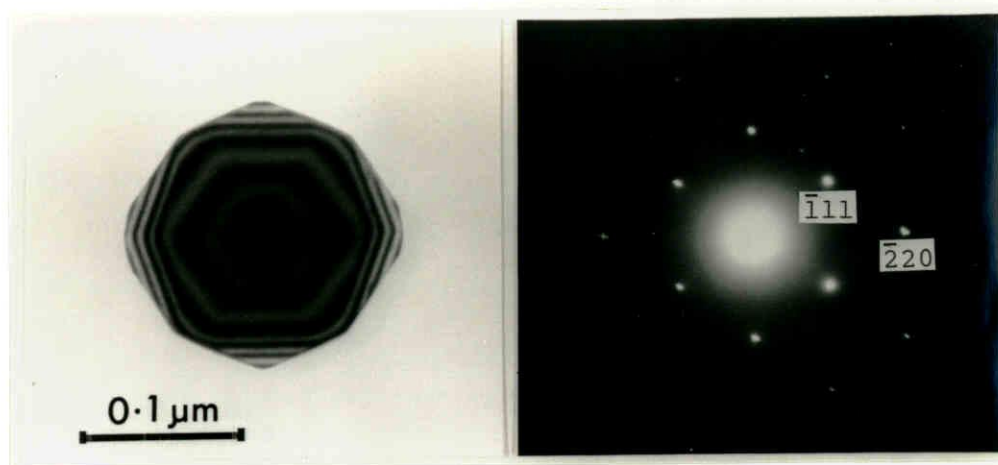


(a)

(b)

Fig. II-15. $\{311\}$ icositetrahedron of Ge particle.

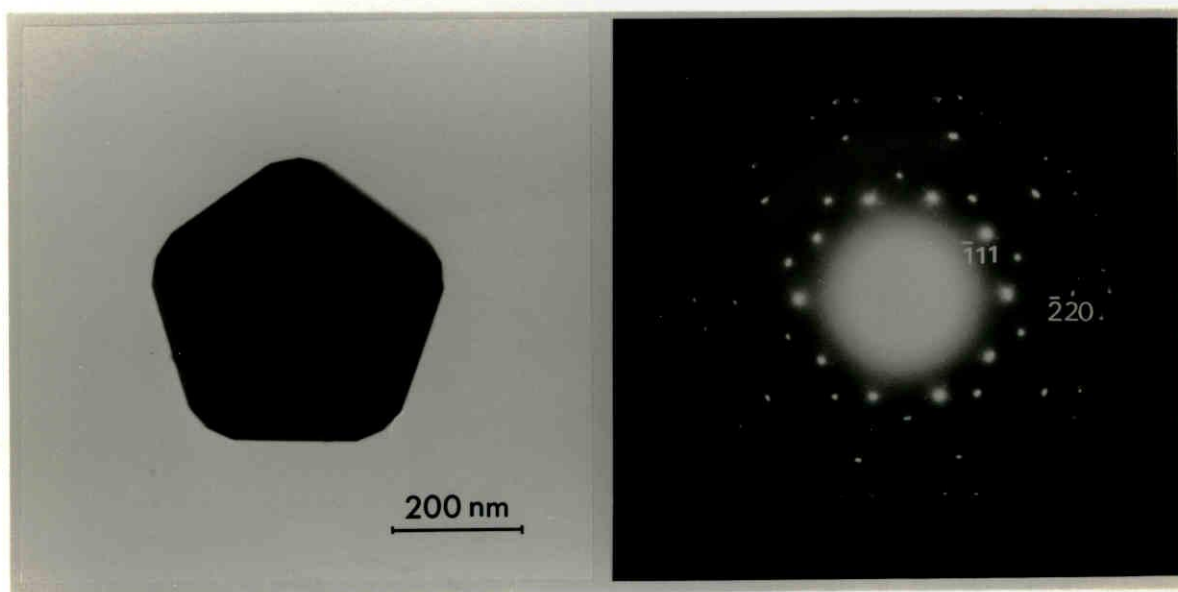
(a) Micrograph, (b) Diffraction pattern taken along the $[1\bar{1}\bar{1}]$ direction.



(a)

(b)

Fig. II-16. $\{311\}$ icositetrahedron truncated by $\{111\}$ faces of Ge particle. (a) Micrograph and (b) diffraction pattern taken along $[110]$ direction.



(a)

(b)

Fig. II-17. Multiply-twinned particle of Ge.

(a) Micrograph, (b) Diffraction pattern taken along the $[\bar{1}\bar{1}0]$ direction.

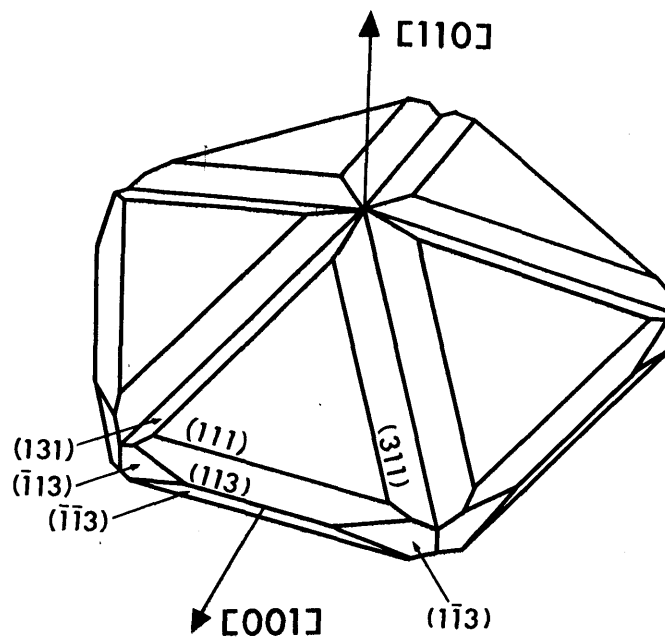


Fig. II-18. Illustration of the pentagonal decahedron truncated by $\{311\}$ faces.

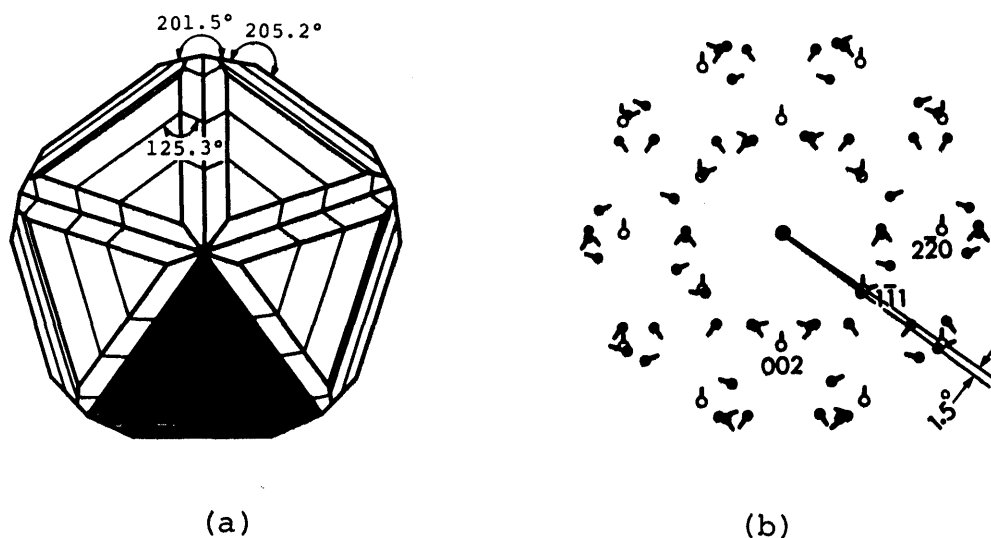


Fig. II-19. (a) Illustration of the truncated pentagonal decahedron seen from the $[110]$ direction. (b) Corresponding diffraction pattern.

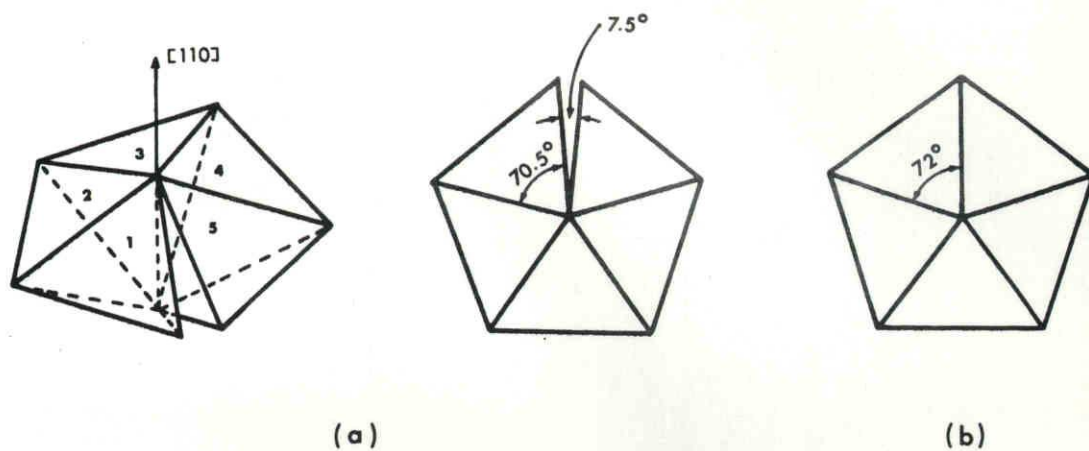


Fig. II-20. Model of multiply-twinned particle.

- (a) Geometrical assembly of five tetrahedra,
 (b) Pentagonal decahedron.

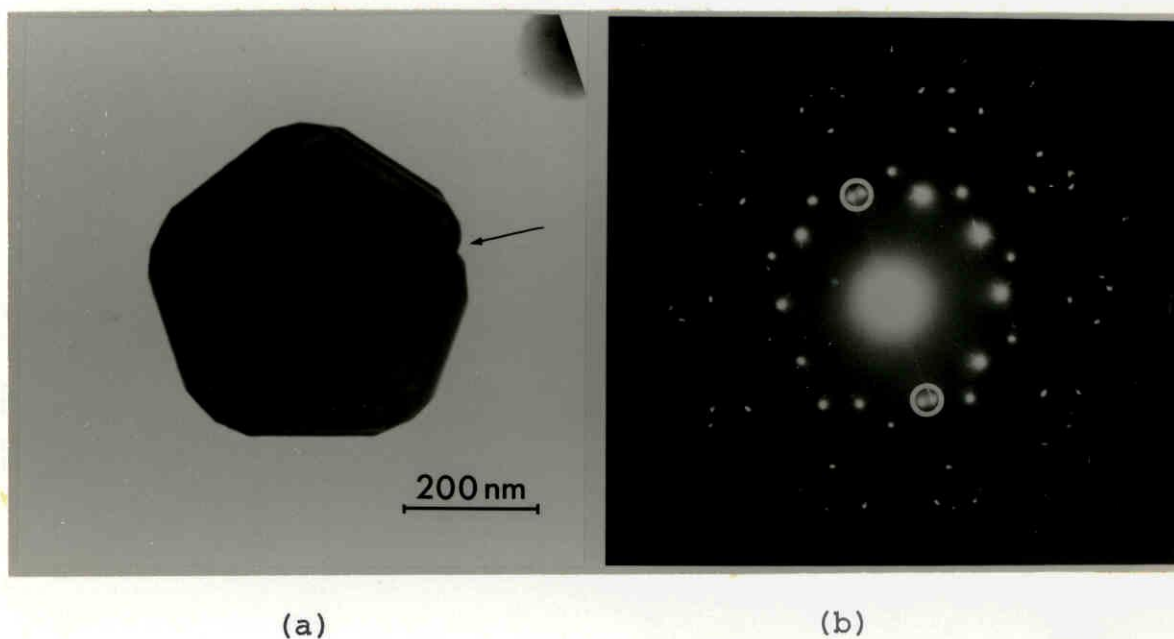
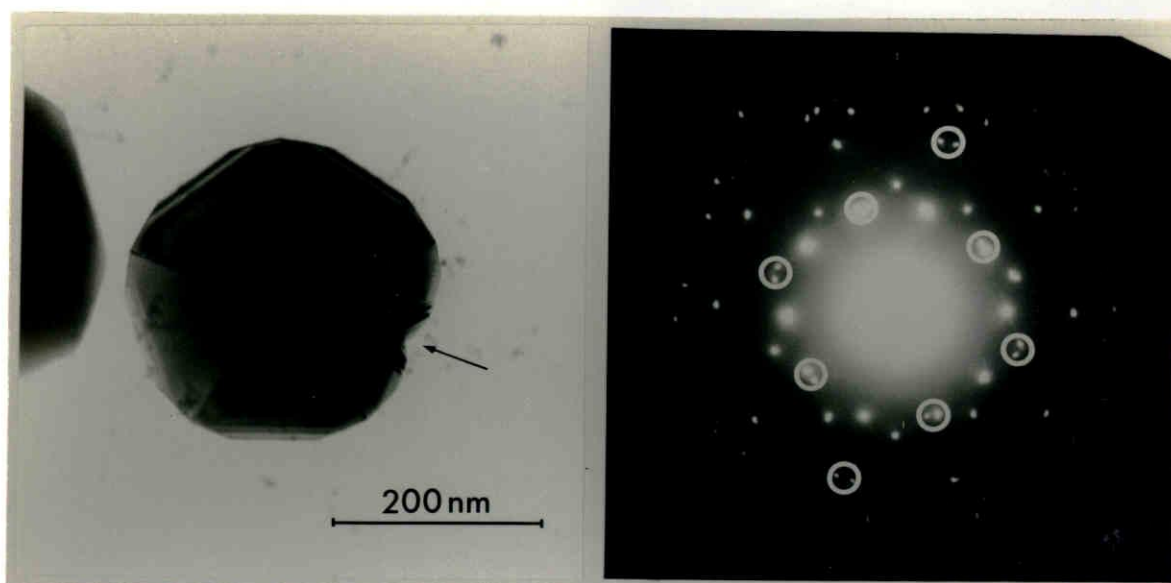


Fig. II-21. Multiply-twinned particle of Ge with a misfit (indicated by an arrow) along a twin boundary.



(a)

(b)

Fig. II-22. Multiply-twinned particle of Ge with a misfit (indicated by an arrow) at the center of a constituent tetrahedron.

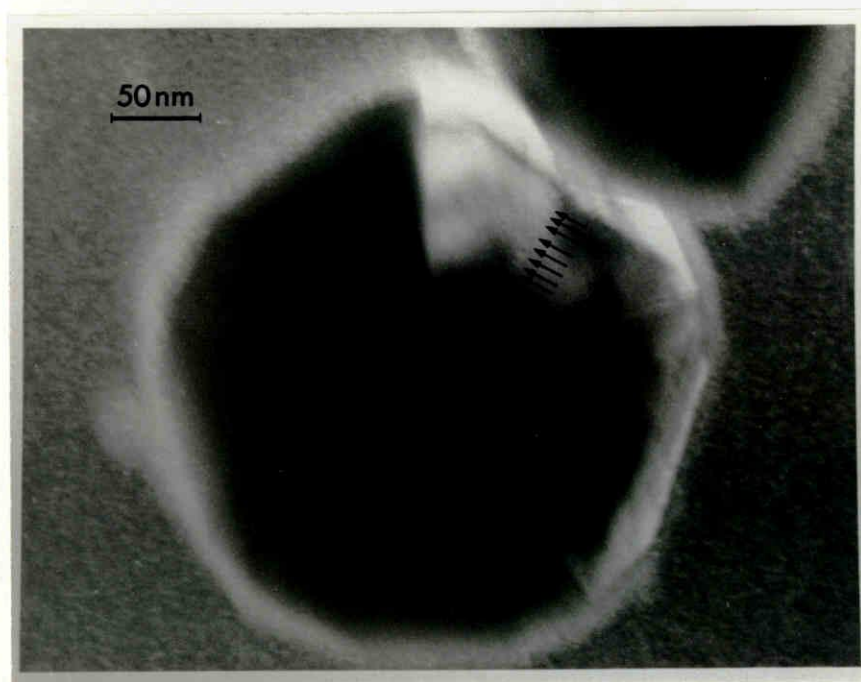


Fig. II-23. Dark field image of multiply-twinned Ge particle, showing characteristic contrasts of dislocations at intervals of about 6 nm (indicated by arrows) along the misfit at the center of a constituent tetrahedron.

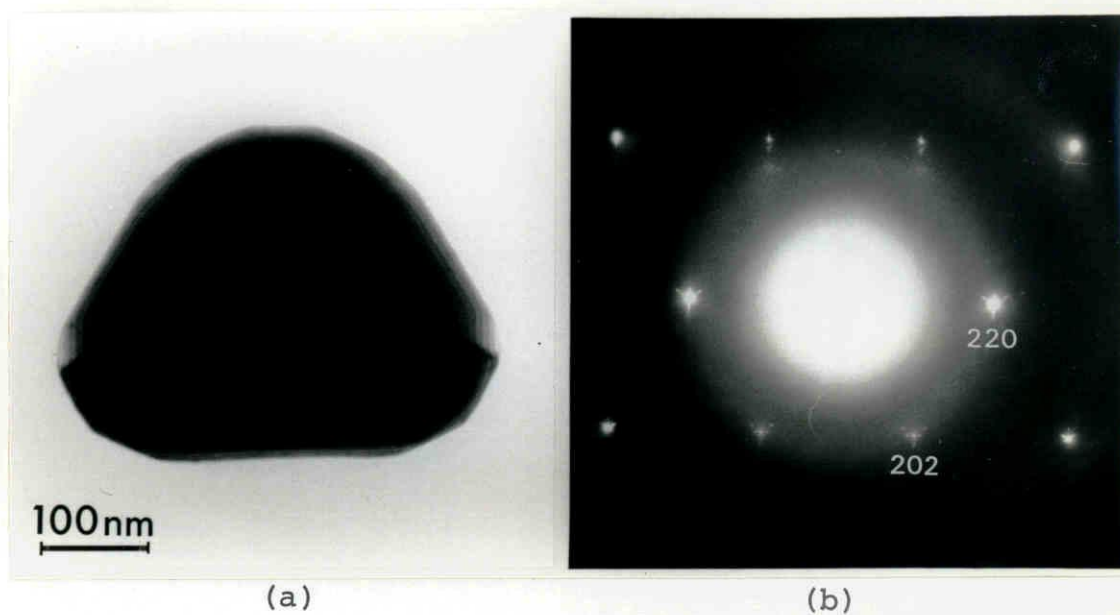


Fig. II-24. Truncated triangular bipyramid of Ge.

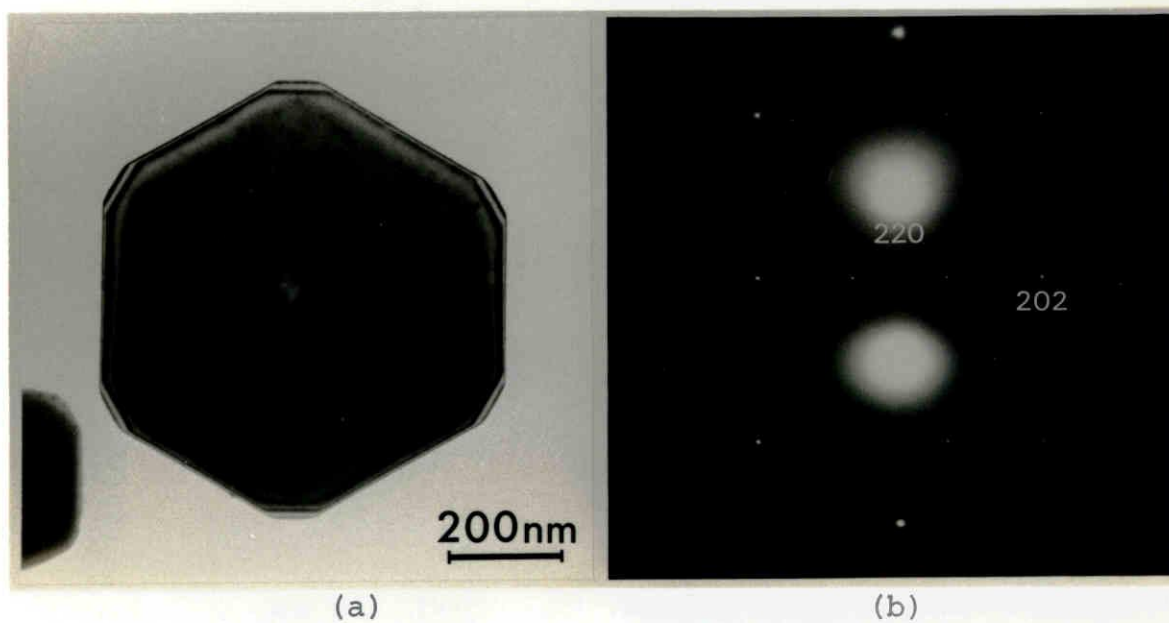


Fig. II-25. Hexagonal plate of Ge.

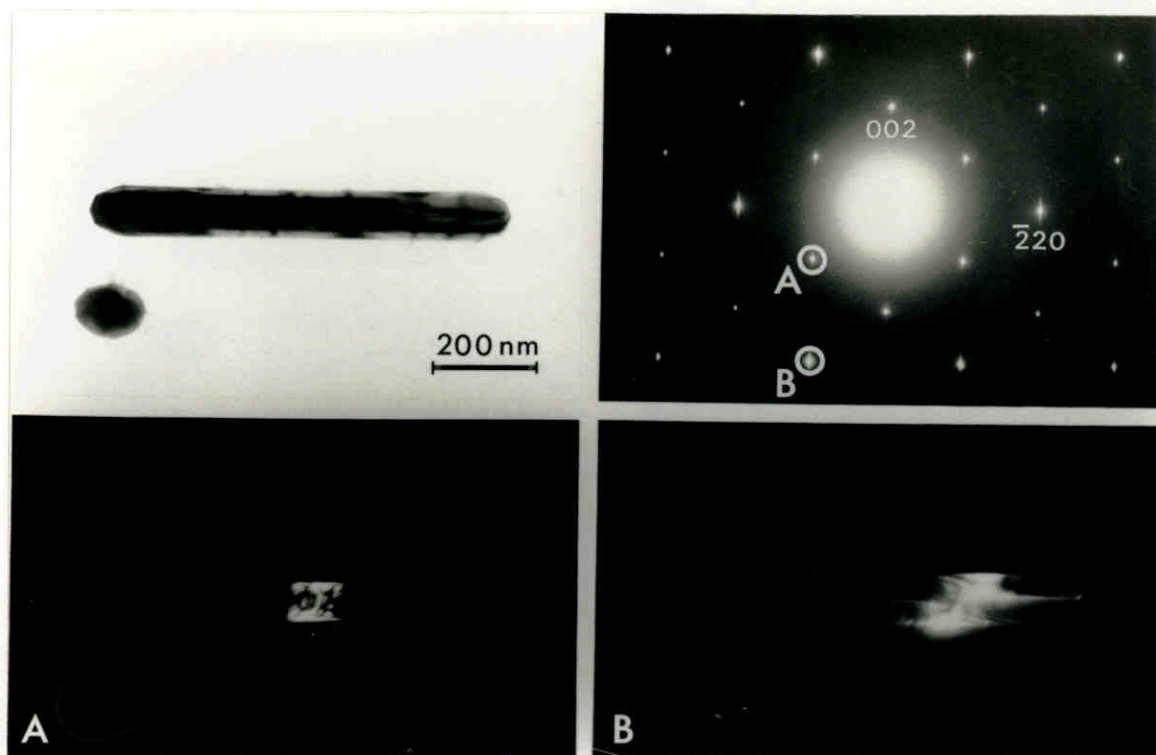
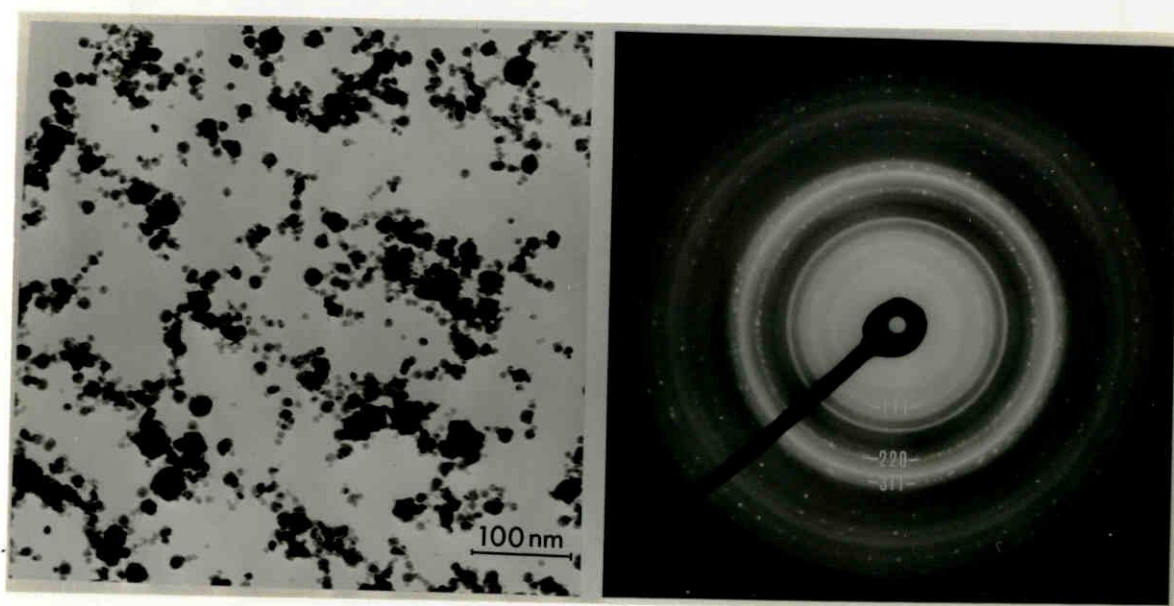


Fig. II-26. Rod-like particle of Ge. Dark field images, A and B, are taken using the diffraction spots, A and B, indicated by white circles, respectively.



(a) (b)
Fig. II-27. (a) Ge particles grown in the inner zone. (b) Debye pattern, showing additional rings other than those due to the diamond structure. Rings due to the diamond structure are indexed.

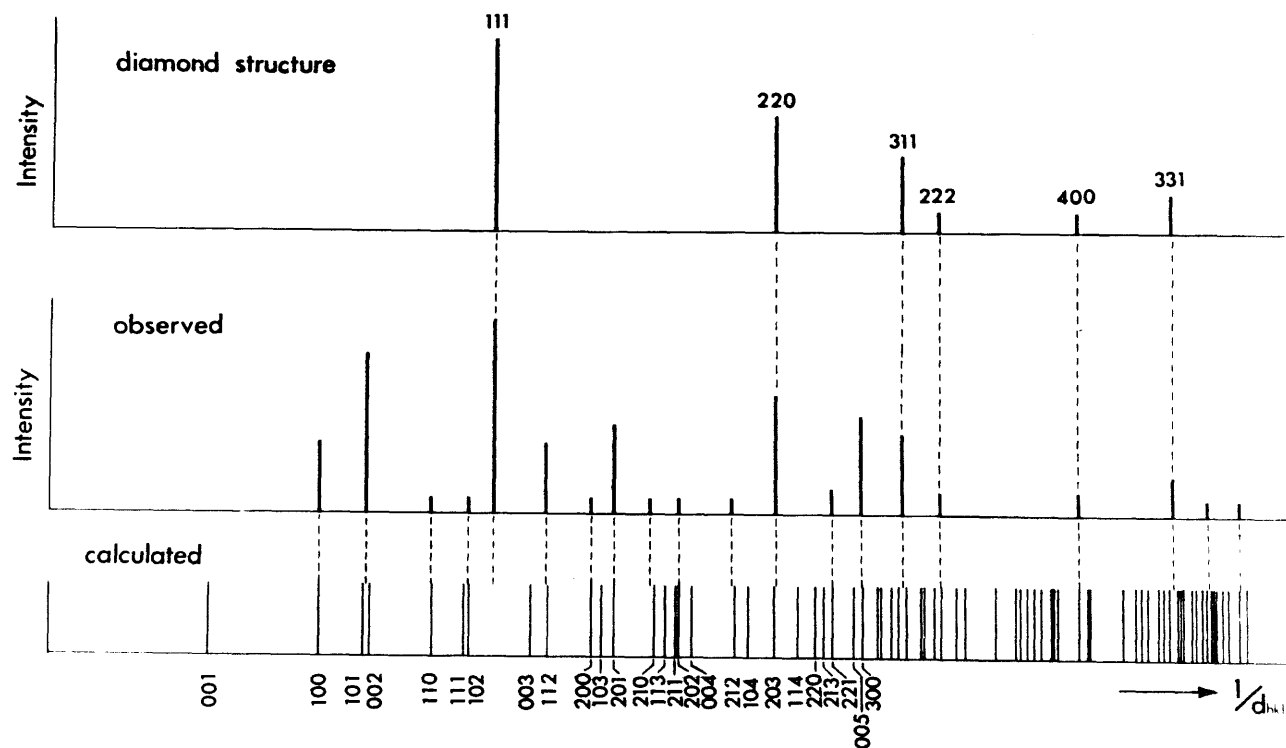


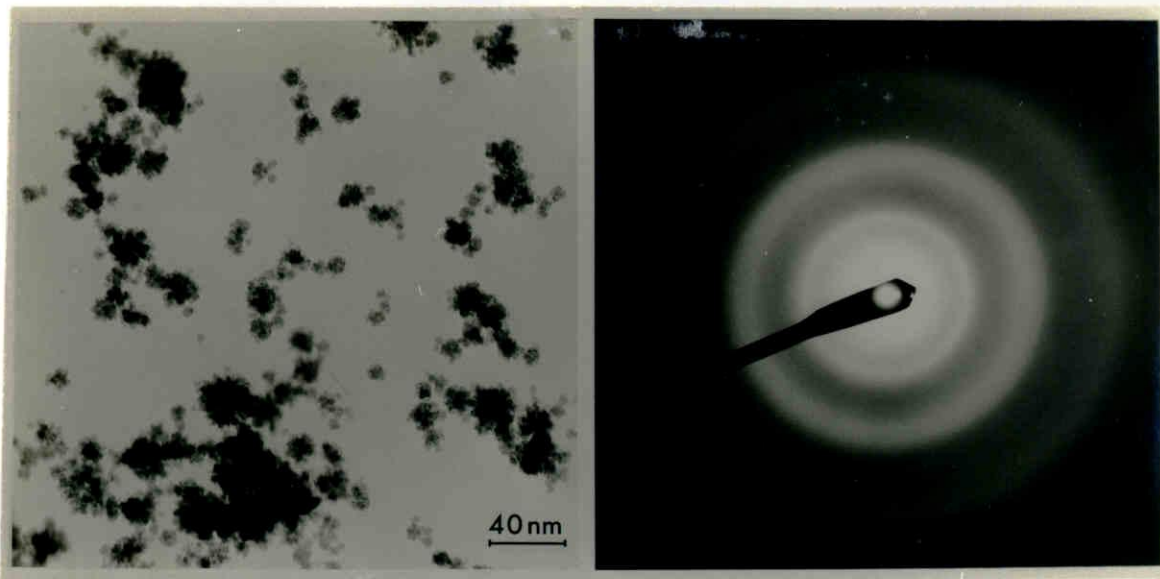
Fig. II-28. Comparison between observed and calculated diffraction patterns for Ge particles.

Top: diamond structure,

Middle: observed pattern,

Bottom: calculated from the unit cell, $a = 0.537$ nm

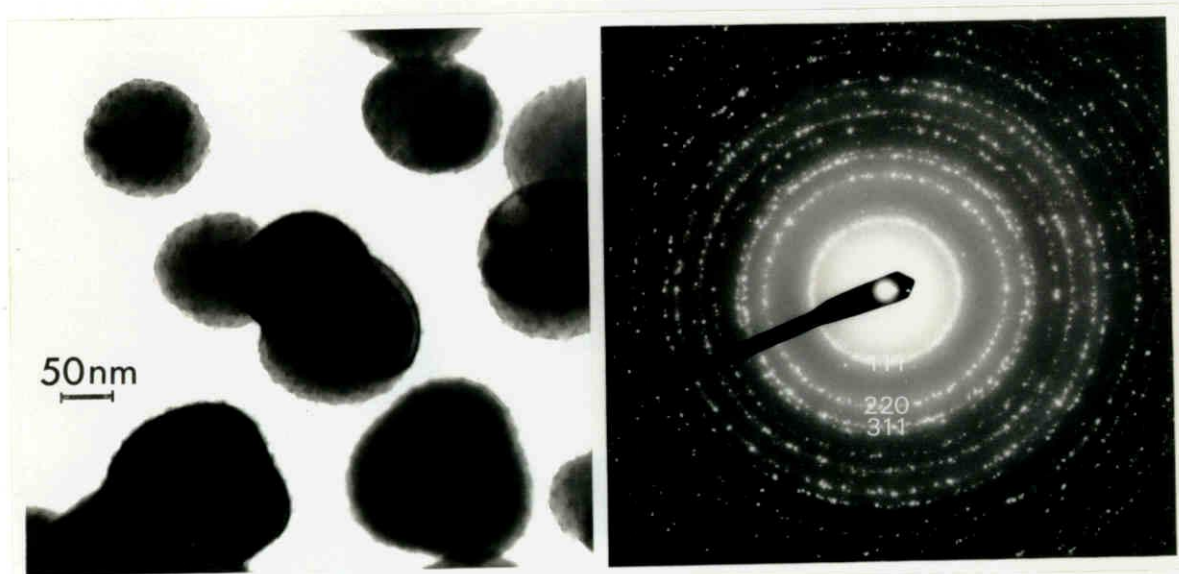
and $c = 0.904$ nm.



(a)

(b)

Fig. II-29. (a) Ge particles grown in the inner zone in a mixed atmosphere, $p_{\text{Ar}} = 20$ Torr and $p_{\text{air}} = 0.4$ Torr. (b) Debye pattern, showing only diffuse halos.



(a)

(b)

Fig. II-30. (a) Ge particles grown in the outer zone in a mixed atmosphere, $p_{\text{Ar}} = 20$ Torr and $p_{\text{air}} = 0.4$ Torr. (b) Debye pattern, showing diamond structure.

第4章 考 察

4.1 結晶質の Si および Ge 微粒子の形成

室温の下地の上に真空蒸着された Si および Ge の薄膜は非晶質であることはよく知られているが、ガス蒸発法により作製されたこれらの微粒子は不活性ガスが充分純粋ならば常に結晶質であった。非晶質の Ge 薄膜は約 $400^{\circ}C$ に加熱されることにより結晶質に変化する。最近、窒素ガスの流れの中において蒸発することにより作製された Ge 微粒子 ($15-300\text{ nm}$) は結晶質ではないという報告がある。⁷¹⁾ 従って、ガス蒸発法においては Si および Ge 微粒子の成長時の温度が充分高いため結晶質となるものと考えられる。

4.2 ダイヤモンド構造をもつ微粒子の晶癖

Si 微粒子に典型的な晶癖は $\{111\}$ 面により面取りされた $\{311\}$ 偏菱形二十四面体、 Ge のそれは面取りのない $\{311\}$ 偏菱形二十四面体であった。 Si と Ge とで晶癖が異なっているにせよ両者に共通して、最も優先的な結晶面は $\{311\}$ 面であることを示している。この両者の晶癖の違いは以下に述べるように成長条件の違いに起因しているものと推測される。3.1 節において述べたように両者の煙の構造には差があり、 $\{111\}$ 面により面取りされた $\{311\}$ 偏菱形二十四面体の Si

微粒子は *intermediate zone* において成長しているのに対して、 $\{311\}$ 偏菱形二十四面体の *Ge* 微粒子は *outer zone* において成長している。
*f.c.c.*²⁷⁾、*f.c.c.*²⁴⁾ および第I部で述べた *b.c.c.* 金属の微粒子の研究から、*intermediate zone* においてはワイルフ多面体を反映した晶癖をもつ微粒子が成長するのに対して、*outer zone* においては薄板ほど明らかに成長形とわかる晶癖をもつ微粒子が成長することが明らかにされている。従って、*Si* 微粒子の晶癖はダイヤモンド構造に対するワイルフ多面体に相当しているものと考えられる。第I部の4.1節において述べたように、*Si* の煙の場合にも *intermediate zone* において成長した微粒子は全表面自由エネルギーを最小にするのに充分の時間をもっていたと推測される。他方、Table II-1に掲げた晶癖をもつ *Ge* 微粒子は成長温度の低い *outer zone* においてのみ成長している。このために表面拡散が充分起こらず、面取りされた偏菱形二十四面体より全表面自由エネルギーの高い偏菱形二十四面体が形成されたものと考えられる。

Ge 微粒子には偏菱形二十四面体の他に、*f.c.c.* 金属微粒子に特有な晶癖として分類されているもの²⁴⁾はほとんどすべてのものが観察される。即ち、多重双晶粒子、三方両錐体、板状粒子および棒状粒子がそれである。ここで、*f.c.c.* 金属微粒子には観察されることのない $\{311\}$ 面による面取りが常に観察されたことは *Ge* のこの面の重要性を

Table II-3.

The crystal habits of diamond structure studied by various investigators; the sequence of the forms in the order of their appearance

Authors	Sequence	Remarks
<i>Experiment</i>		
Wolff	{111}, {100}, {311}, {110}, {310}	Si from SiH_4 and Ge from GeCl_4
Nishizawa et al.	{111}, {311}	Si from SiCl_4
Van den Brekel	{111}, {311}, {110}, {100}, {211}	Si from SiCl_4
Booker et al.	{311}, {111}	Thermal etch pits on Si
Present results	{311}, {111}	Si and Ge, gas-evaporation
<i>Theory</i>		
Donnay et al.	{111}, {110}, {311}, {100}	Crystal planes of high reticular density
Stranski and Wolff	{111}, {100}, {110}, {311}	Crystal planes of low surface energy
Hartman et al.	{111}, {110}, {311}, {100}	Periodic bond chain vectors

示すものである。今まで多重双晶粒子の安定性については次のように理解されて²⁵⁾いる：ある臨界粒径よりも小さい場合には、この粒子の全エネルギーは双晶境界のエネルギーおよび弾性歪のエネルギー、付加にも拘わらず全表面エネルギーの減少により同体積の単結晶のそれよりも低い。ここで、 Si と Ge の双晶境界エネルギーの大きさを比較してみると、 Si は 30 erg/cm^2 、 Ge は 45 erg/cm^2 ²⁵⁾と、 Si の方が小さいから、 Si の多重双晶粒子は Ge のそれよりも形成されやすいと期待される。しかし、実際には Si の多重双晶粒子は見い出されなかった。この理由については明らかではない。とにかく、 Ge の多重双晶粒子が{311}および{111}面により囲まれていたという事実は、これら2種類の結晶面の組み合わせが全表面エネルギーの減少に重要な役割を果たしていることを示している。これは{311}および{111}面により囲まれた Si 微粒子の晶癖がダイヤモンド構造に対するウルフ多面体で

あるという上述の推測を支持するものである。もし、この推測が正しいとすると、実際に観察された Si 微粒子の晶癖にウルフの定理⁷²⁾を適用することにより (311) と (111) 面の表面エネルギーの比 $\gamma_{311}/\gamma_{111}$ は約 1.0 であることがわかる。

ダイヤモンド構造をもつ結晶の晶癖に関しては、Wolff⁵⁶⁾、西沢⁵⁷⁾、Van den Brekel⁵⁸⁾ および Booker⁵⁹⁾ の Si および Ge についての実験的研究が、また Donnay⁷³⁾、Stranek⁵³⁾、Wolff⁷⁴⁾ および Hartman⁷⁵⁾ の理論的研究がある。Table II-3 は彼らの結果および本実験結果をまとめたものである。Donnay-Harker⁷³⁾ の方法によればダイヤモンド構造においては結晶面として現われやすい面は {111}、{110}、{311}、{100} の順であると結論される。この方法は、原子間の結合力を全く考慮せずに結晶格子の幾何学のみを基礎としたもので、原子密度の高い面ほど実際の結晶面として大きく発達するという考え方である。いま、表面エネルギーの立場からこの問題を考えてみる。第1近接原子間結合エネルギーのみを考慮した場合には γ -プロット、 $\langle 111 \rangle$ 方向のみに cusp が出来、第2近接を考慮すると $\langle 100 \rangle$ 方向に cusp が出来る。第3近接まで考慮してはじめて $\langle 110 \rangle$ および $\langle 311 \rangle$ 方向に cusp が出来る。⁷⁴⁾ 従って、表面エネルギーの立場からは {111}、{100}、{110}、{311} の順で現われやすいと考えられる。Hartman⁷⁵⁾ は結合エネルギーの定性的考察から出発して、強い結合が鎖のように

つがっている方向を表わすPBC (Periodic Bond Chain) ベクトルを導入した。そして、2本以上のPBCベクトルと平行な面をF-face (Faceted face)、1本のベクトルと平行な面をS-face (Stepped face)、どのベクトルとも平行でない面をK-face (Kinked face) と名付けて結晶面を3種類に分類することにより結晶形態と結晶構造とを関係づけている。F-faceは大きく発達する面であるのに対して、SあるいはK-faceは大きく発達しないかまたは出現率の非常に低い面である。ダイヤモンド構造においては $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{311\}$ および $\{100\}$ 面はそれぞれF、S、KおよびK-faceに属する。以上3つの考え方のどれも $\{311\}$ 面の結晶面の重要性を説明できていない。また、他のほとんどの実験結果も $\{111\}$ 面が最も出現頻度の高い面であることを示すのみで、ただSi表面上のthermal etchingの電子顕微鏡観察⁵⁹⁾のみが本実験と同じ結果を得ている。このthermal etchingの観察を除く他の実験はどれも $100\text{ }\mu\text{m}$ order、光学的観察であるのに対して、本実験はこれより3桁小さい $0.1\text{ }\mu\text{m}$ order、電子顕微鏡観察である。対象とする結晶の大きさの差が観察結果、差に効いているのかも知れない。本実験においては、 $\{311\}$ にも $\{111\}$ 面にも段丘構造 (hill-and-valley structure)⁷²⁾は観察されなかったが、光学的には平らに見える結晶面では段丘構造に⁷²⁾なっている可能性がある。

4.3 Geの新結晶構造

本実験ではじめて見いだされた正方晶のGe微粒子の特徴は (i) 純粋な不活性ガス中においてのみ成長すること、および (ii) 熱処理により正方晶から通常のダイヤモンド構造への変態が起こることが挙げられる。これらは、この正方晶の相が化合物ではなくGeの新しい相であることを強く示唆するものである。

原子体積（結晶中で1個の原子が占める体積）がダイヤモンド構造の場合と同じだと仮定すると、この正方晶の単位胞には11.5個の原子が含まれていることになる。熱処理によりダイヤモンド構造へ原子が容易に再配列することを考慮すれば、正方晶における原子体積の方がダイヤモンド構造におけるそれよりも大きく、そのために、正方晶の単位胞には11個以下の原子が含まれていると考えられる。

ガス蒸発法により成長したバルフには存在しない δ -Crおよびここで見いだされた正方晶、Ge微粒子は、それぞれ成長領域は異なるにせよ、両者とも純粋な不活性ガス中において成長し、熱処理により非可逆に通常の結晶構造へ変態するという作製条件および安定性において類似した性質をもつ。 δ -Crの場合には粒径の小さいことが本質的に重要であることを第I部4.3節において述べた。今回の正方晶、Ge微粒子も20 nm以下の粒径をもち、ダイヤモンド構造の微粒子よりも一般に小さい。しかし、正方晶、Geの形成が単に粒径が

小さいという効果に起因しているとは言えない。なぜなら、*outer zone* においては 20 nm 以下の微粒子でさえ通常のダイヤモンド構造をもっていたからである。正方晶 Ge の熱処理によるダイヤモンド構造への非可逆な変態は、室温においてはダイヤモンド構造が本来安定であり、正方晶は準安定であることを示す。従って、正方晶は高温において形成された後、焼入れされたものであると考えられることもできる。⁷⁶⁾ 新結晶構造の形成される原因について理解するにはさらに進んだ研究が必要である。

謝 辞

本研究は名古屋大学工学部応用物理学教室において昭和49年4月より同54年11月にわたり行なったもので、その間終始指導および助言を頂きました美浜和弘教授に深く感謝致します。上田良二教授には研究の開始以来絶えざる指導と有益な討論を頂きました。八谷繁樹氏、紀本和男教授、西田功助教授には日頃より励ましと有益な助言を頂きました。加藤範夫教授、一宮彪彦助教授には本論文の原稿を読んで頂き、親切な指示を受けました。ここに深く感謝致します。

Ga の新結晶構造・解析に際しては、東京大学理学部の定永兩一教授に大変お世話になりました。結晶構造の変態については、大阪大学基礎工学部の清水謙一教授に貴重な意見と教授を頂きました。また、微粒子中の W 不純物の量は豊田中央研究所、磯谷彰男氏に測定して頂きました。実験装置の製作は応用物理学教室の工作室の方々にお願いしました。ここにお礼申し上げます。

本論文の図面および写真の作成および整理に際して、美浜研究室の皆様のご協力に感謝致します。

昭和55年1月 著者

付録 A. Broken Bond Model を基礎とした

ウルフ多面体に関する考察

任意の方向をもつ結晶面の単位面積当りの表面自由エネルギー γ を面の法線方向 n の関数としてあらかじめ知ることが出来ればウルフの作図法⁷⁷⁾により結晶の平衡形すなわちウルフ多面体を決めることが出来る。そこで、結晶を構成する原子の間、結合エネルギーを基として単位面積当りの表面エネルギーを評価し、次に第1近接原子間の結合エネルギーと第2近接間のそれとの比によってウルフ多面体の面取り率 R が決められることを示す。ここでは b. c. c. および f. c. c. 金属を対象とし、本論文の議論の資料とする。

A-1 表面エネルギー

単位面積当りの表面自由エネルギー γ は蒸気と平衡にある固体表面を単位面積だけ創造するのに要する仕事であり、

$$\gamma = e_s - TS_s$$

と表わされる。⁷⁷⁾ ここで、 e_s は単位面積当りの表面エネルギー、 T は絶対温度、 S_s は単位面積当りの表面エントロピーである。この付録においては絶対零度における結晶表面を考えることにする。この場合には $\gamma = e_s$ である。さらに、rigid lattice を仮定し、ある切断

面 (dividing plane) で結晶を切って表面を創るとき、切断される結合の結合エネルギーの和の $\frac{1}{2}$ がその表面の表面エネルギーであるとする。 $\frac{1}{2}$ の因子は表裏2つの表面ができることによる。

表面エネルギーを計算するにあたり、先ず、Mackenzie ら⁴⁹⁾による "Broken Bond Model" の方法を用いて切れた結合の面密度を計算する。2つの原子を結ぶ線分の方角と長さをもったベクトル \vec{u}_i によって結合を表現する。あらかじめ決められた $\vec{u}_i (i=1, \dots, m)$ の組のすべての結合 (例えば、単純格子の場合には6つの $\langle 100 \rangle$ 第1近接原子間結合がある) に対して、任意の表面 (右左) により切られた結合 \vec{u}_i の面密度 $\sigma(\vec{u}_i)$ を計算する。これは、切られた結合 \vec{u}_i をもつ原子の面密度を計算することにより得られる。切断面から $\pi \cdot \vec{u}_i$ の深さまでの表面層にある原子はすべて切れた \vec{u}_i をもっている (Fig. A-1)。ここで、 π は (右左) 面に垂直で外向きの

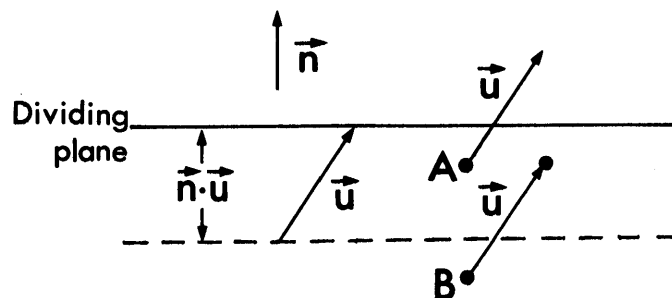


Fig. A-1. Two atoms A and B, each with a \vec{u} -bond, lying close to the dividing plane of a semi-infinite crystal. The bond from A is broken whereas the bond from B is unbroken.

単位ベクトルである。この表面層内にある原子を始点として切断面をまたぐこと出来る \vec{u}_i 結合半は $\vec{n} \cdot \vec{u}_i$ が正になるものだけであることを考慮すれば、求める面密度は

$$\sigma(\vec{u}_i) = \begin{cases} \vec{n} \cdot \vec{u}_i / \Omega & (\vec{n} \cdot \vec{u}_i \geq 0 \text{ のとき}) \\ 0 & (\vec{n} \cdot \vec{u}_i \leq 0 \text{ のとき}) \end{cases} \quad (A-1)$$

となる。ここで、 Ω は原子 1 個の占める体積である。従って、 \vec{u}_i 結合半の結合エネルギーを $\phi(\vec{u}_i)$ とすれば、 (hkl) 面の表面エネルギー e_s は

$$\begin{aligned} e_s(\vec{n}) = \gamma(\vec{n}) &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \phi(\vec{u}_i) \sigma(\vec{u}_i) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \phi(\vec{u}_i) \vec{n} \cdot \vec{u}_i / \Omega \end{aligned} \quad (A-2)$$

によって与えられる。ここで i について、和は $\vec{n} \cdot \vec{u}_i$ が正のすべての \vec{u}_i についてとられる。

(A-2) 式は次のように書き換えられる。

$$\gamma(\vec{n}) = \vec{n} \cdot \vec{S}_p \quad (A-3)$$

ただし、ベクトル \vec{S}_p は

$$\vec{S}_p = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^p \phi(\vec{u}_i) \vec{u}_i / \Omega \quad (A-4)$$

によって定義されるもので、注目する結晶面の法線方向 \vec{n} には無関係に結晶構造だけで決まる量である。ここでも i について、和は (A-2) 式と同様に $\vec{n} \cdot \vec{u}_i \geq 0$ のものについてとられる。

(A-3) 式は原点を通る直径 $|\vec{S}_p|$ の球の方程式であることがわ

かる。 Σ_i に寄与する(すなわち $\vec{n} \cdot \vec{u}_i \geq 0$)結合手 \vec{u}_i ($i=1, \dots, p$)の組が
 変わらないような立体角の中を \vec{n} が変化する場合には \vec{S}_p は一定であ
 る。従って、 γ -プロット(表面エネルギーの極図形)はその立体角内
 において球面の一部となる。しかし、 \vec{n} が $\vec{n} \cdot \vec{u}_i = 0$ を満たす方位を
 通過すると、 Σ_i に寄与する \vec{u}_i の組が変わるため、 \vec{S}_p が変化するこ
 とになる。すなわち、全体の γ -プロットは幾つかの球面の組からなり、球面
 と球面の交わりは $\vec{n} \cdot \vec{u}_i$ が零になる面の方に対応している。このよ
 うに計算される γ -プロットは球面の交わった点において内向きの“と
 んがり”(cusp, 尖点)をもつ (Fig. A-2)。この点において極座標
 表示の $\gamma(\theta, \phi)$ は非解析的であり、特異点となる。このような cusp
 に対応した結晶面は特異面 (singular surface)⁷⁷⁾ と呼ばれ、計算さ

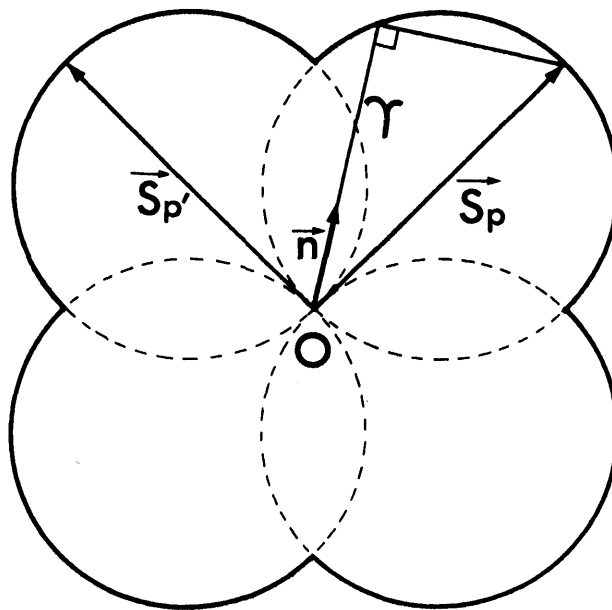


Fig. A-2. Two-dimensional illustration of γ -plot.

れた γ -プロットから得られるウルフ多面体はこれらの特異面から成る。
 $cnsp$ の数は考慮に入れる原子間相互作用 $\phi(\vec{u}_i)$ の範囲とともに増加し、
 無限遠までの相互作用を考慮する極限においては有理指数のすべての
 方位に $cnsp$ が生じる。b. c. c. および f. c. c. 金属について、第2近接
 相互作用まで考慮した場合に現われる特異面の表面エネルギーを計算
 した結果を下に示す。

A-1-1 b. c. c. 金属

表面エネルギーの計算において、結晶の対称性より $n \geq l \geq l \geq 0$
 の $(n\ n\ l)$ 面のみを考えれば充分である。結晶面 $\pi = (1/\sqrt{n^2+n^2+l^2})$
 $[n\ n\ l]$ ($n \geq l \geq l \geq 0$) に対して、 $\pi \cdot \vec{u}_i \geq 0$ を満たし得る結合
 方向 \vec{u}_i は次のものに限られる。

$$\begin{aligned} \text{第1近接原子間結合: } \vec{a} &= \frac{a}{2} [111], \vec{b} = \frac{a}{2} [11\bar{1}], \\ \vec{c} &= \frac{a}{2} [1\bar{1}1], \vec{d} = \frac{a}{2} [1\bar{1}\bar{1}], \vec{e} = \frac{a}{2} [\bar{1}11], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{第2近接原子間結合: } \vec{A} &= a [100], \vec{B} = a [010], \\ \vec{C} &= a [001]. \end{aligned}$$

ここで a は格子定数である。

第1近接原子間相互作用のみを考慮した場合には、 (110) 面が特
 異面となり、第2近接原子間相互作用まで考慮すると (100) 面が特異
 面としてさらに加わる。第1近接および第2近接原子間の結合エネルギー

ギ- をそれぞれ ϕ_1 および ϕ_2 とし、(A-2)式に従って (110) および (100) 面の表面エネルギーを計算すると、

$$\begin{aligned}\gamma_{110} &= \frac{1}{2} \left\{ \phi_1 (\vec{a} + \vec{b} + \vec{c} + \vec{d} + \vec{e}) + \phi_2 (\vec{A} + \vec{B} + \vec{C}) \right\} \cdot \vec{n} / \frac{a^3}{2} \\ &= \frac{\sqrt{2}}{a^2} (\phi_1 + \phi_2)\end{aligned}$$

$$\gamma_{100} = \frac{1}{a^2} (2\phi_1 + \phi_2)$$

となる。

ここで、 $\phi_2/\phi_1 = \rho$ とし、 γ_{110} と γ_{100} の比をとると、

$$\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{110}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 + \frac{1}{1+\rho} \right) \quad (A-5)$$

が得られる (Fig. A-3)。

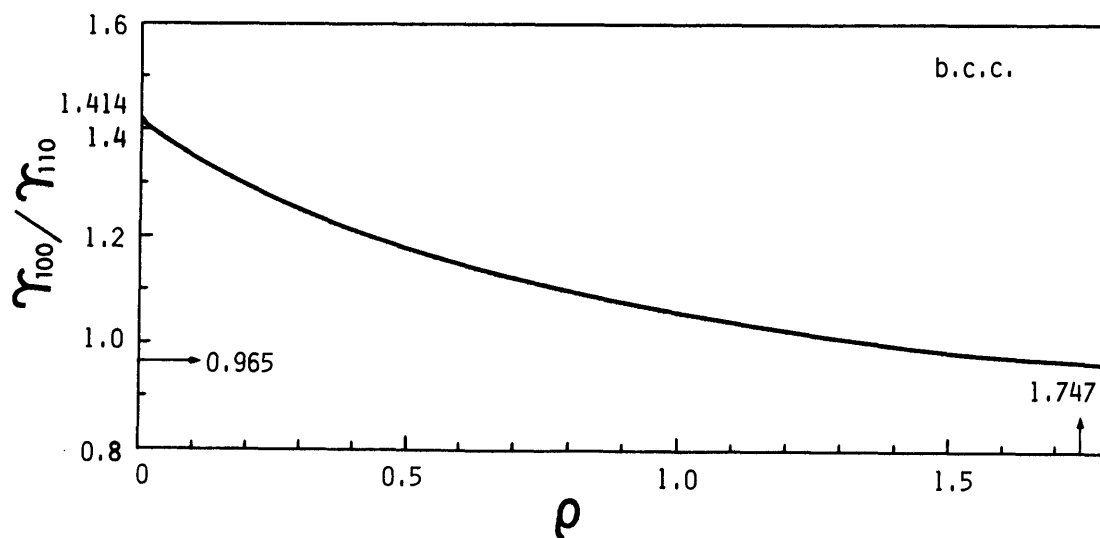


Fig. A-3. $\gamma_{100}/\gamma_{110}$ as a function of ρ for bcc metal.

A-1-2 f. c. c. 金属

b. c. c. の場合と同様に、 $h \geq k \geq l \geq 0$ の結晶面のみを考えれば充分である。 $\vec{n} \cdot \vec{u}_i \geq 0$ を満たし得る \vec{u}_i は次のものに限られる。

第1近接原子間結合: $\vec{a} = \frac{a}{2} [110]$ 、 $\vec{b} = \frac{a}{2} [101]$ 、

$\vec{c} = \frac{a}{2} [10\bar{1}]$ 、 $\vec{d} = \frac{a}{2} [1\bar{1}0]$ 、 $\vec{e} = \frac{a}{2} [011]$ 、 $\vec{f} = \frac{a}{2} [01\bar{1}]$ 。

第2近接原子間結合: $\vec{A} = a [100]$ 、 $\vec{B} = a [010]$ 、

$\vec{C} = a [001]$ 。

ここで a は格子定数である。

第1近接原子間相互作用のみを考慮した場合には (111) および (100) 面が特異面となり、第2近接原子間相互作用まで考慮すると (110) 面が特異面としてさらに加わる。第1および第2近接原子間の結合エネルギーをそれぞれ ϕ_1 および ϕ_2 とし、 (111) 、 (100) および (110) 面の表面エネルギーを計算すると、

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{111} &= \frac{2\sqrt{3}}{a^2} (\phi_1 + \phi_2) \\ \gamma_{100} &= \frac{2}{a^2} (2\phi_1 + \phi_2) \\ \gamma_{110} &= \frac{\sqrt{2}}{a^2} (3\phi_1 + 2\phi_2) \end{aligned} \right\} \quad (A-6)$$

と表す。

$\phi_2 / \phi_1 = \rho$ とし、 γ_{100} と γ_{111} および γ_{110} と γ_{111} の比をとると、

$$\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(1 + \frac{1}{1+\rho} \right) \quad (A-7)$$

$$\frac{\gamma_{110}}{\gamma_{111}} = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(2 + \frac{1}{1+\rho} \right) \quad (A-8)$$

が得られる。

A-2 ウルフ多面体

ウルフの定理⁷⁷⁾に従って、計算された表面エネルギーからウルフ多面体を作図することが出来る。ウルフ多面体の面取り率 R が第2近接の第1近接原子間結合エネルギーに対する比 ρ によって決まることを示したあと、原子間相互作用を表わす関数として、昇華熱、格子定数および圧縮率の実験値から決定されたパラメータをもつ Morse ポテンシャル⁵⁷⁾を用いて ρ の値を評価する。

A-2-1 $R(\rho)$

A-2-1-1 b.c.c. 金属

ウルフ多面体の中心から各特異面までの垂直距離の比はそれぞれの面の表面エネルギーの比に等しいこと（ウルフの定理）に注意すると、面取り率 R は ρ の関数として次のように表現できる。Figure A-4 から、

$$\begin{aligned} R &= \frac{L_t}{L_o} \times 100 = \frac{\sqrt{2}(\sqrt{2}\gamma_{110} - \gamma_{100})}{\gamma_{110}} \times 100 \\ &= \left(2 - \sqrt{2} \frac{\gamma_{100}}{\gamma_{110}}\right) \times 100. \end{aligned}$$

(A-5)式を $\gamma_{100}/\gamma_{110}$ に代入すれば、

$$R(\rho) = \left(1 - \frac{1}{1+\rho}\right) \times 100 \text{ [\%]} \quad (\text{A-9})$$

が得られる (Fig. A-5)。

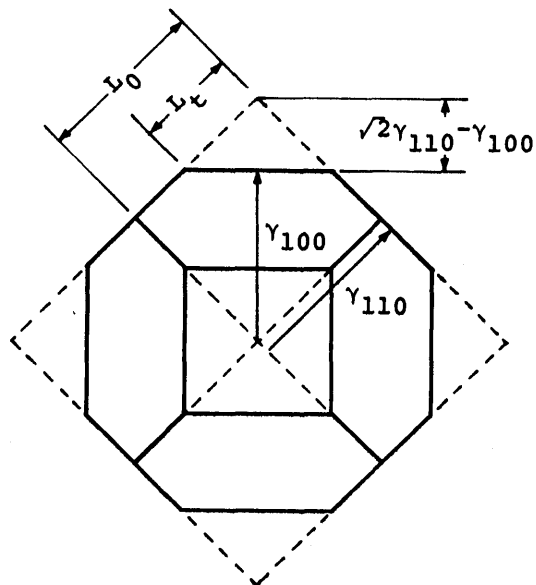


Fig. A-4. Wulff polyhedron for bcc metal projected to the [001] direction.

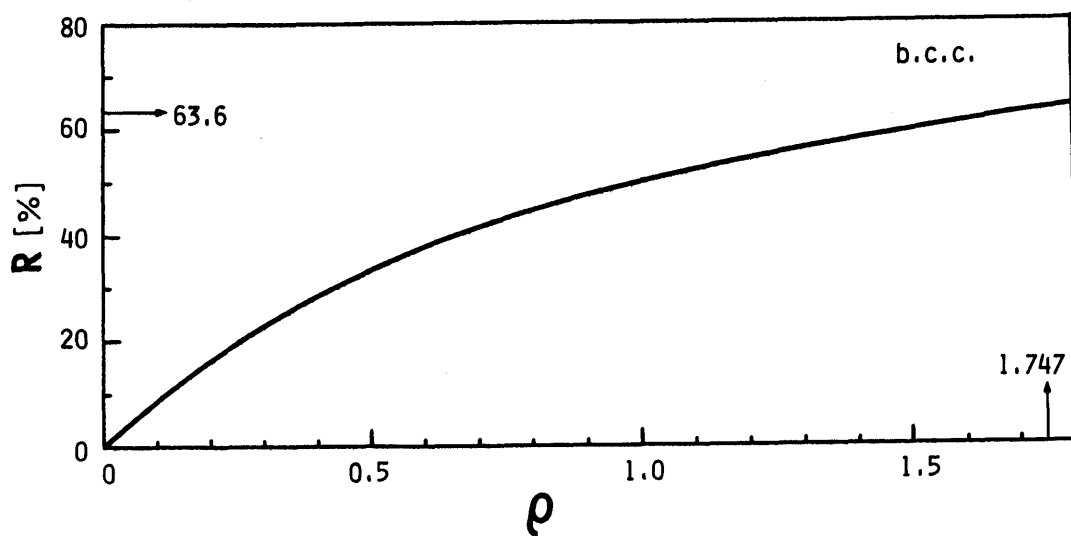


Fig. A-5. R as a function of ρ for bcc metal.

A-2-1-2 f. c. c. 金属

{100}面による面取り率 R^{100} を Fig. A-6 に示した L_o^{100} および L_x^{100} により

$$R^{100} = \frac{L_i^{100}}{L_o^{100}} \times 100 \quad [\%]$$

と定義すると、同図から

$$R^{100} = \frac{\sqrt{2}(\sqrt{2}\gamma_{110} - \gamma_{100})}{\sqrt{2} \cdot \sqrt{2} \gamma_{110}} \times 100$$

$$= \left(1 - \frac{\gamma_{100}}{\sqrt{2} \gamma_{110}}\right) \times 100$$

となることがわかる。さらに、 $(A-6)$ 式および $\phi_2/\phi_1 = \rho$ を用い

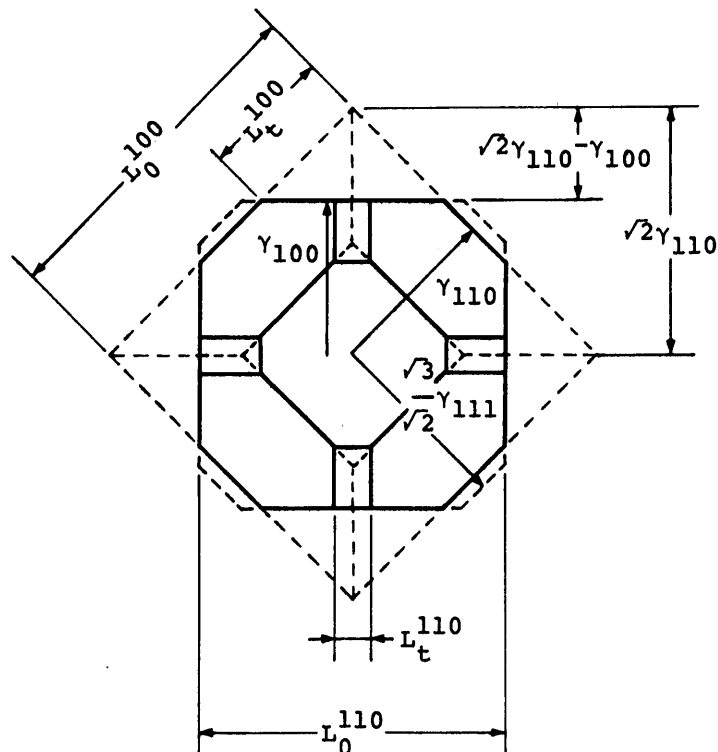


Fig. A-6. Wulff polyhedron for fcc metal projected to the [001] direction.

ることにより

$$R^{100}(\rho) = \left\{ 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 + \frac{1}{2\rho+3} \right) \right\} \times 100$$

$$= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2\rho+3} \right) \times 100 \quad [\%] \quad (A-10)$$

が得られる (Fig. A-7)。

次に、 $\{110\}$ 面による面取り率 R^{110} を Fig. A-6 に示した L_o^{110} および L_x^{110} を用いて、

$$R^{110} = \frac{L_x^{110}}{L_o^{110}} \times 100 \quad [\%]$$

と定義すると、同図より

$$R^{110} = \frac{2 \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \gamma_{111} - \gamma_{110} \right) \cdot \tan 35.26^\circ}{2 \gamma_{100}} \times 100$$

$$= \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \frac{\gamma_{111}}{\gamma_{100}} - \frac{\gamma_{110}}{\gamma_{100}} \right) \cdot \tan 35.26^\circ \times 100$$

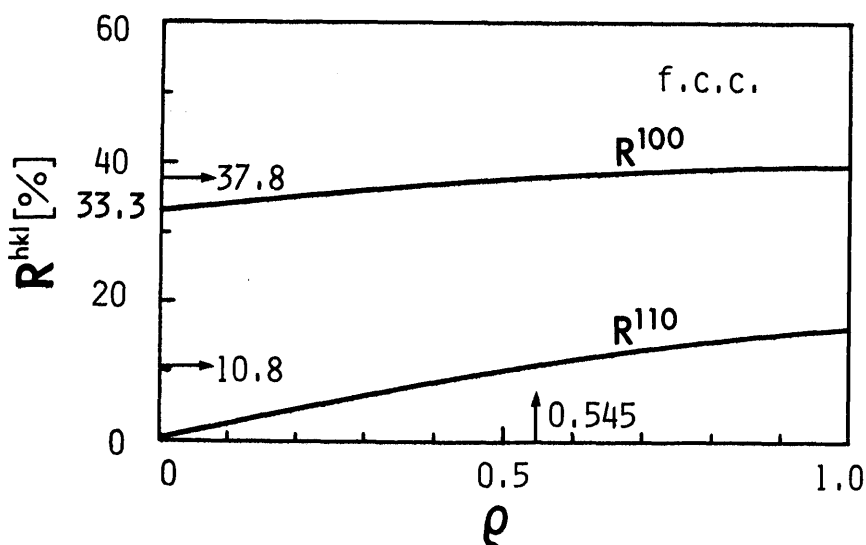


Fig. A-7. R^{100} and R^{110} as a function of ρ for fcc metal.

とすることがわかる。さらに、(A-6)式および $\phi_2/\phi_1 = \rho$ を用いることにより

$$\begin{aligned} R^{110}(\rho) &= \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \frac{1+\rho}{2+\rho} - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{3+2\rho}{2+\rho} \right) \cdot \tan 35.26^\circ \times 100 \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\rho}{2+\rho} \times 0.711 \times 100 \\ &= 0.503 \left(1 - \frac{2}{2+\rho} \right) \times 100 \quad [\%] \quad (A-11) \end{aligned}$$

が得られる (Fig. A-7)。

A-2-2 原子間の相互作用エネルギー

ここでは、金属において2つの原子の間に働く二体相互作用を

Morse ポテンシアル :

$$\phi(r)/\phi(r_0) = \left[1 - \exp \left\{ -\alpha(r-r_0)/r_0 \right\} \right]^2 - 1 \quad (A-12)$$

を用いて表現することにより、第1および第2近接原子間の相互作用エネルギーの比 ρ の値を評価する。ここで r は原子間距離、 r_0 は $\phi(r)$ が最小値をとる原子間距離、 $\phi(r_0)$ はポテンシアルの最小値、そして α はポテンシアルの谷の険しさを表わすパラメータである。9種類の b. c. c. 金属および f. c. c. 金属に対する Morse パラメータ (r_0 , $\phi(r_0)$ および α) の値が昇華熱、格子定数および圧縮率の実測値を正確に再現するように決定されており、如何なる種類の格子変形 (一様な膨張、収縮、せん断変形など) を含む問題にも Morse ポテンシアルが適用で

ることが既に報告されている。⁵¹⁾ b.c.c.およびf.c.c.金属を代表するものとしてそれぞれFeおよびAgを選び、それぞれに対して決定されたパラメータを用いて ρ を計算する。

A-2-2-1 b.c.c.金属 (Fe)

Feに対するMorseパラメータは

$$\phi(r_0) = 0.4174 \text{ eV}$$

$$r_1/r_0 = 0.8716$$

$$\alpha = 3.951$$

と与えられている。ここで r_1 は第1近接原子間距離である。従って、

(A-12)式より第1近接原子間相互作用 $\phi(r_1)$ は

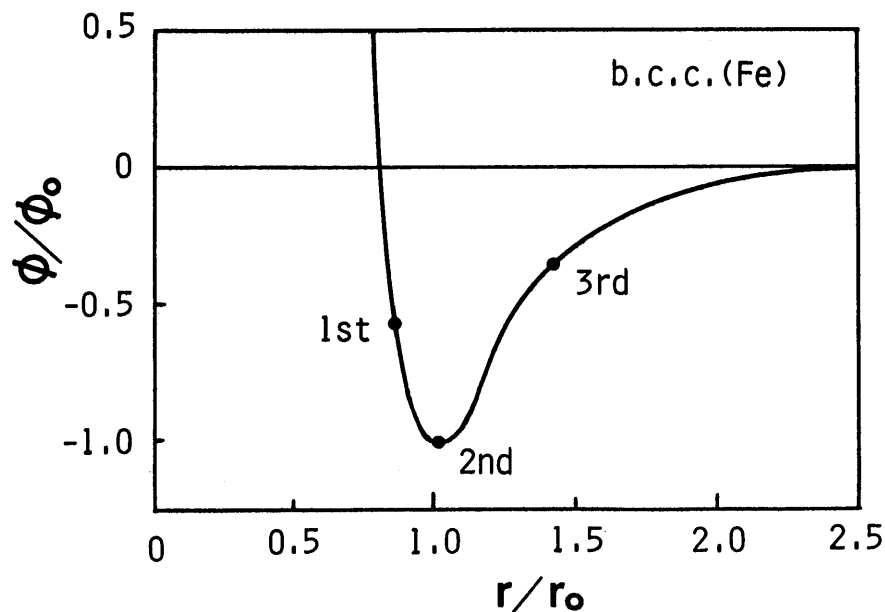


Fig. A-8. Morse potential for Fe.

$$\begin{aligned}\phi(r_1)/\phi(r_0) &= [1 - \exp\{-3.951(0.8716 - 1)\}]^2 - 1 \\ &= -0.5719.\end{aligned}$$

第2近接原子間相互作用 $\phi(r_2)$ は、 $r_2/r_1 = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{r_1}{r_0} = 1.0065$ であるから、

$$\phi(r_2)/\phi(r_0) = -0.9994$$

となる。

$$\therefore \rho = \frac{\phi(r_2)}{\phi(r_1)} = 1.747.$$

Fe に対する Morse ポテンシャルを Fig. A-8 に示す。(A-9)式から $\rho = 1.747$ に対応した R は 69.6% であることがわかる (Fig. A-5)。

A-2-2-2 f.c.c. 金属 (Ag)

Ag に対する Morse パラメータは

$$\phi(r_0) = 0.3323 \text{ eV}$$

$$r_1/r_0 = 0.9244$$

$$\alpha = 4.265$$

と与えられている。従って、第1近接原子間相互作用 $\phi(r_1)$ は

$$\phi(r_1)/\phi(r_0) = -0.8556,$$

第2近接原子間相互作用 $\phi(r_2)$ は、 $r_2/r_0 = \sqrt{2} \frac{r_0}{r_1} = 1.3073$ であるから

$$\phi(r_2)/\phi(r_0) = -0.4667$$

と仮定。

$$\therefore \rho = \frac{\phi(r_2)}{\phi(r_1)} = 0.545.$$

Ag に対する Morse ポテンシャルを Fig. A-9 に示す。(A-10) および (A-11) 式から $\rho = 0.545$ に対応した R^{100} および R^{110} はそれぞれ 37.8 % および 10.8 % であることがわかる (Fig. A-7)。

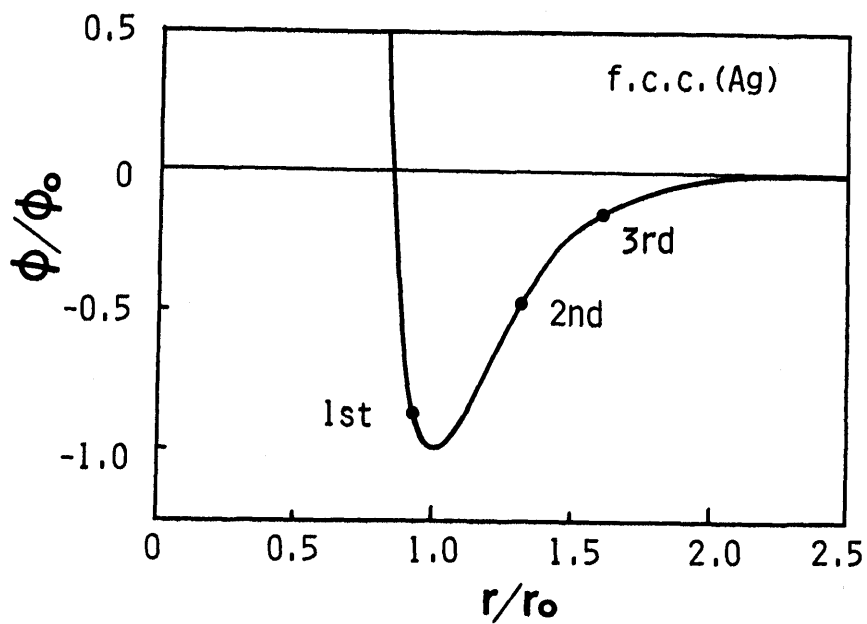


Fig. A-9. Morse potential for Ag.

A-3 考 察

f. c. c. 金属のウルフ多面体と期待される面取りされた菱形十二面体の R は 63.3% であり、本実験において得られた 61% とかなりよく一致している。表面エネルギーを計算するために用いた Broken Bond Model や Morse ポテンシャルは金属の表面を定性的に理解するうえで適しているが、定量的な議論には不十分であると考えられているにも拘わらず、見掛け上このような良い一致が得られた。また A-2-2 節に示した ρ の値はバルクな結晶における値であって、表面においては表面層の原子の緩和が起こるため、これとは異なった値をもつ可能性がある。しかしながら、この表面効果に対する γ の値の補正は一般に小さく、0.5 から 2% の大きさであると考えられている。⁷⁷⁾

f. c. c. 金属のウルフ多面体においては、A-2-2-2 節に述べたように $R^{100} = 37.8\%$ および $R^{110} = 10.8\%$ と期待できる。実際に観察されている f. c. c. 金属微粒子においては、 R^{100} は大まかに 40% で、 $\{110\}$ 面による面取りは露には観察されないと報告されている。²⁴⁾

Figure A-7 からわかるように R^{100} の ρ に対する依存性が小さいために、モデル計算と比較するにはもっと詳細な測定が必要である。 $\{110\}$ 面が明瞭に観察されなかった理由は γ_{110} が $\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\gamma_{111}$ に比べあまり小さいためと考えられる。このことは計算された R^{110} の値が小さいことに反映されている。

Sundquist⁵⁰⁾ は b. c. c. および f. c. c. 金属に対して、 ρ をそれぞれ 0.5 および 0.1 と仮定することにより、それぞれの金属のウルフ多面体⁵¹⁾を予測し、熱平衡の状態で成長した（と考えられる）実際の微結晶の外形と比較した。しかし、観察された外形を定量的に調べることはなされておらず、しかも ρ の値をこのように評価するに致った基礎となる考え方が何ら明示されていないなど、定性的な比較にとどまっている。

最後に、表面エネルギーを計算する場合の Broken Bond Model による取扱いに含まれる種々の仮定についてまとめると、

- (1) 自由表面を創っても表面層の原子はバルクにおける原子位置から移動しない（surface relaxation の無視）。
- (2) 決められた法線方向 \vec{n} をもつ切断面で切られる結合手の数は切断面の位置に依存しない。
- (3) 原子間相互作用を 2 体ポテンシャルにより近似する。

等がある。

仮定 (1) については本節の始めに述べた。b. c. c. および f. c. c. 構造の場合には構成原子が対称中心にあるため仮定 (2) は問題なく成り立つが、ダイヤモンド構造の場合には成り立たない。なぜなら、この構造は $\langle 111 \rangle$ 方位の正四面体的結合手を持ち、構成原子は対称中心にないためである。 $\{111\}$ 面に平行な切断面の場合、切断面の位置を平行

移動させて切断される結合手の数を調べてみると、その数が切断面の位置によって異なることがわかる。実際の $\{111\}$ 結晶面は切断される結合手の数が少ない位置にくると思えられる。Mackenzie⁴⁹⁾はダイヤモンド構造に対して、この点を無視して(2)を暗黙のうちに仮定している。表面エネルギーを計算するためにBroken Bond Modelを用いる限り、仮定(3)は避けられない。Morseポテンシャルは本来2原子分子に対して適用されるものであるが、A-2節の始めで述べたように金属結晶に対して変形を含む問題に適用できることが報告されている。これは、結晶全体に広がる伝導電子に与える金属の凝集力がすべての原子対に対する2体ポテンシャルの和によって見掛上表現できることを示している。すなわち、結晶全体としては、原子間相互作用をMorseポテンシャルにより記述し得ることを示している。特定の2つの原子の相互作用にこの2体ポテンシャルが実際に適用できるか否か疑問であるが、定性的にはその振舞いを表わしているものと考えられる。b.c.c.およびf.c.c.金属微粒子の晶粒についてここで得られた測定結果と計算結果とのよい一致は仮定(3)の妥当性を示しているものと考えられる。

付録 B. Pt 微粒子の晶癖

9種類 of f. c. c. 金属 (Al, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, In, Au および Pb) の微粒子がガス蒸発法により作製され、それらの形態が系統的に研究されてきた²⁴⁾が、Pt は蒸気圧が極めて低く蒸発が困難なため、今までガス蒸発法によるこの微粒子の作製は行なわれなかった。今回この微粒子を作製するために、1 mm ϕ のタングステン線に 0.2 mm ϕ のプラチナ線を約 6 cm 巻き付けて、タングステン線の抵抗加熱により Pt を蒸発させた。この方法は Mo や Nb を蒸発させるときに用いた方法と同じである。蒸発源温度、2300–2400 °C、Ar ガスの圧力、10–30 Torr の範囲において実験を行なった。Pt 微粒子の煙は透明な inner zone と青色の outer zone から成っていた。この煙の特徴は Mo の煙に観察されたものと同じである。煙が青く見えるのはその煙を形成している微粒子の粒径が可視光の波長に比べ充分小さいことによるレーリー散乱に起因しているためと考えられる。また、蒸発源近傍にはオレンジ色の光の放射が観察された。

Figure B-1 に Pt 微粒子の電子顕微鏡像およびデバイスパターンを示す。面取りされた八面体 (矢印 A)、面取りされた三方両錐体 (矢印 B)、三角板 (矢印 C) および五角十面体 (矢印 D) が見いだされる。これらの晶癖は林ら²⁴⁾の分類における Cat. 1, Cat. 3, Cat.

4 および Cat. 5 にそれぞれ対応している。このような種々の明瞭な晶癖を示すことから、Pt は第1群²⁴⁾の f. c. c. 金属に属すると考えられる。林らによれば、第1群と第2群の f. c. c. 金属の晶癖の違いは融点における蒸気圧の大きな違いを反映したものであると解釈されている²⁴⁾。第1群においては 10^{-5} Torr より高いのに対して、第2群においては 10^{-8} Torr より低い。Table B-1 に示した Pt の融点における蒸気圧の値からも Pt が第1群の f. c. c. 金属に属していることは明らかである。

Table B-1. Melting point, T_M , the vapour pressure at it, P_M , the temperature, T_{-1} , at which the vapour pressure of Pt becomes 1×10^{-1} Torr, and the ratio of T_{-1} to T_M .

T_M (K)	P_M (Torr)	T_{-1} (K)	T_{-1}/T_M
2043	1×10^{-4}	2600	1.22

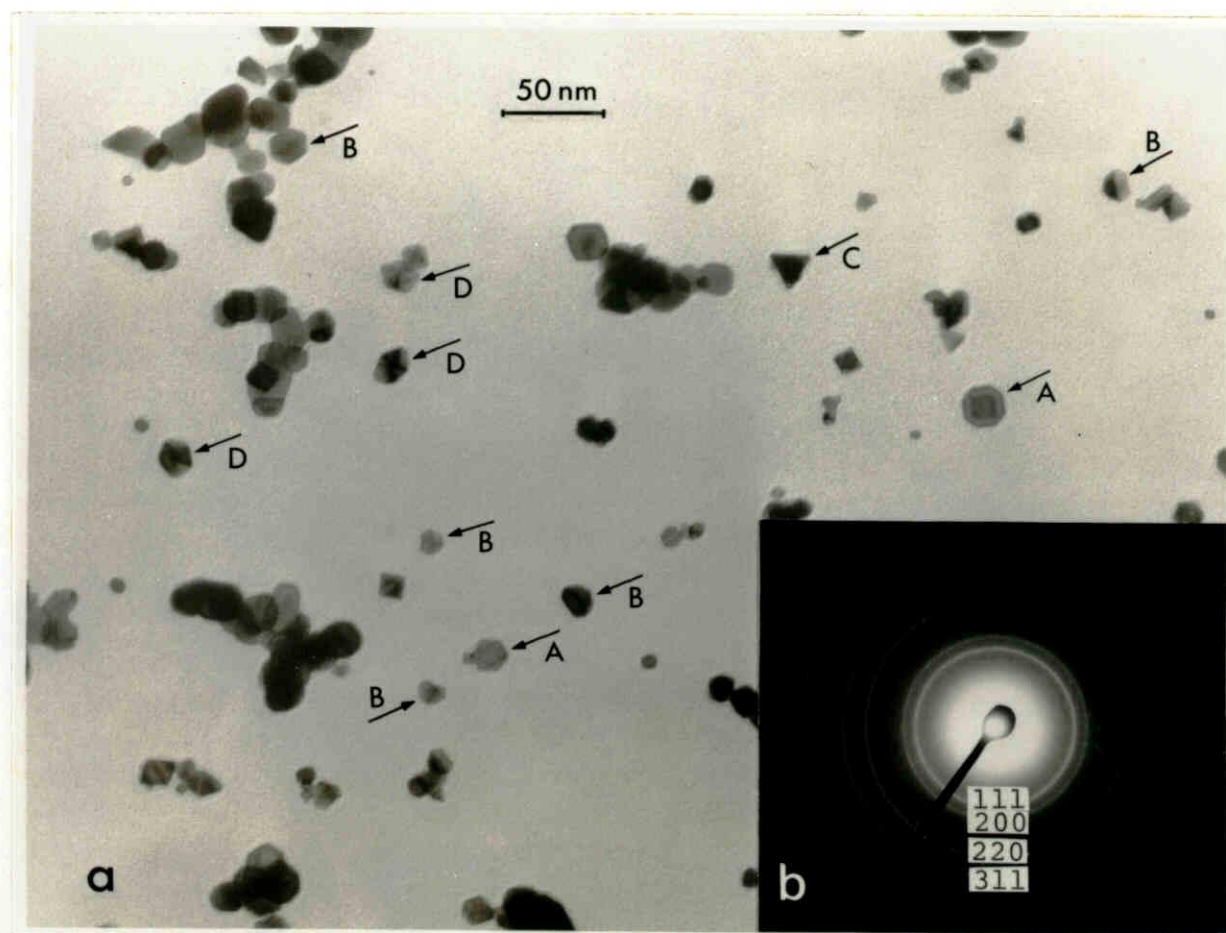


Fig. B-1. Electron micrograph and Debye pattern of Pt particles.

参考文献

- 1) R. Uyeda: J. Cryst. Growth 45 (1978) 485.
- 2) K. Yamauchi, S. Yatsuya and K. Mihama: J. Cryst. Growth 46 (1979) 615.
- 3) 可知祐次、坂東尚岡: 金属物理 10 (1964) 112.
- 4) 早川幸男: 固体物理別冊特集号“超微粒子”了了”ネ技術センター (1975) 76.
- 5) 熊澤峰夫: ibid. (1975) 80.
- 6) A. H. Pfund: Rev. Sci. Instr. 1 (1930) 397.
- 7) 上田良二、紀本和男: 応用物理 18 (1949) 76.
- 8) R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn. 17 (1962) 975.
- 9) 益田義賀、小林俊一: 固体物理別冊特集号“超微粒子”了了”ネ技術センター (1975) 31.
- 10) 柏瀬和司: ibid. (1975) 29.
- 11) 原田仁平: ibid. (1975) 31.
- 12) 松尾進: ibid. (1975) 37.
- 13) 和田伸彦: ibid. (1975) 57.
- 14) K. Kimoto and I. Nishida: J. Phys. Soc. Jpn. 22 (1967) 744.
- 15) I. Nishida and K. Kimoto: Thin Solid Films 23 (1974) 179.
- 16) I. Nishida: J. Phys. Soc. Jpn. 26 (1969) 1225.
- 17) J. Forssell and B. Persson: J. Phys. Soc. Jpn. 29 (1970) 1532.
- 18) 紀本和男: 日本結晶学会誌 14 (1972) 119.
- 19) N. Yukawa, M. Hida, T. Imura, M. Kawamura and Y. Mizuno: Metall. Trans. 3 (1972) 887.

- 20) K. Kimoto and I. Nishida: Jpn. J. Appl. Phys. 6 (1967) 1047.
- 21) Y. Fukano: Jpn. J. Appl. Phys. 13 (1974) 1001.
- 22) K. Mihama and Y. Yasuda: J. Phys. Soc. Jpn. 21 (1966) 1166.
- 23) S. Ino and S. Ogawa: J. Phys. Soc. Jpn. 22 (1967) 1365.
- 24) T. Hayashi, T. Ohno, S. Yatsuya and R. Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 705.
- 25) S. Ino: J. Phys. Soc. Jpn. 27 (1969) 941.
- 26) S. Yatsuya, S. Kasukabe and R. Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys. 12 (1973) 1675.
- 27) S. Kasukabe, S. Yatsuya and R. Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys. 13 (1974) 1714.
- 28) Y. Saito, S. Yatsuya, K. Mihama and R. Uyeda: J. Cryst. Growth: 45 (1978) 501.
- 29) 上田良二: 私信.
- 30) C. G. Granqvist and R. A. Buhrman: J. Appl. Phys. 47 (1976) 2000.
- 31) G. -H. Comsa: J. de Physique 38 Coll. C2 (1977) C2-185.
- 32) R. W. G. Wyckoff: Crystal Structures (John Wiley & Sons, New York, 1965) 2nd ed. Vol. 1, p.42.
- 33) H. Hartman, F. Ebert and O. Bretshneider: Z. anorg. Chem. 198 (1931) 116.
- 34) N. J. Petch: Nature 154 (1944) 337.
- 35) H. P. Rooksby: ibid. 154 (1944) 337.

- 36) Von T. Miller, A. J. Hegedüs, K. Sasári and J. Neugebauer: Z. anorg. allg. Chem. 289 (1957) 288.
- 37) 青山勉、井野正三、小川四郎: 日本物理学会 1975年春の年会 予稿集 p19.
- 38) K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama and R. Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys. 2 (1963) 702.
- 39) E. Gelhart and R. Rothenbacher: Z. Metallk. 54 (1963) 443.
- 40) M. G. Lagally: Surface Physics of Materials, ed. J. M. Blakely (Academic Press, New York, 1975) Vol. 2, Chap. 9, p.421.
- 41) N. Terao: Jpn. J. Appl. Phys. 2 (1963) 156.
- 42) J. W. Edwards, R. Speiser and H. C. Johnstone: J. Appl. Phys. 22 (1951) 424.
- 43) N. Schönberg: Acta Chem. Scand. 8 (1954) 240.
- 44) 小林 誠: 名古屋大学大学院工学研究科 修士論文.
- 45) C. Herring: Structure and Properties of Solid Surfaces, ed. R. Gomer and C. S. Smith (The University of Chicago Press, Chicago, 1952) Chap. 1.
- 46) A. D. Brailsford and N. A. Gjostein: J. Appl. Phys. 46 (1975) 2390.
- 47) 八谷繁樹、大野武久: 私信.
- 48) C. Kaito, K. Fujita and M. Shiojiri: J. Appl. Phys. 47 (1976) 5161.
- 49) J. K. Mackenzie, A. J. W. Moorse and J. F. Nicholas: J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 185.
- 50) B. E. Sundquist: Acta Meta. 12 (1964) 67.

- 51) L. A. Girifalco and V. G. Weizer: Phys. Rev. 114 (1959) 687.
- 52) I. Nishida and K. Kimoto: Jpn. J. Appl. Phys. 14 (1975) 1425.
- 53) I. N. Stranski: Disc. Faraday Soc. 5 (1949) 13.
- 54) 美浜和弘: 私信.
- 55) 岡崎次男、安藤義則、上田良二: 科研費総研A "結晶のモルフォロジー- 理論と実験" 第一回研究集会予稿 (1978) 55.
- 56) G. A. Wolff: Am. Mineralogist 41 (1956) 60.
- 57) J. Nishizawa, T. Terasaki and M. Shimbo: J. Cryst. Growth 13/14 (1972) 297.
- 58) C. H. J. van den Brekel: J. Cryst. Growth 23 (1974) 259.
- 59) G. R. Booker and B. A. Joyce: Phil. Mag. 14 (1966) 301.
- 60) W. Kleber: An Introduction to Crystallography (VEB Verlag Technik, Berlin, 1970) 1st ed. p.102.
- 61) E. S. Dana and W. E. Ford: A Textbook of Mineralogy (Tuttle, Tokyo, 1972) 4th ed. p.74.
- 62) T. Komoda: Jpn. J. Appl. Phys. 7 (1968) 27.
- 63) F. L. Vogel Jr.: Acta. Meta. 3 (1955) 245.
- 64) R. Casanova, B. Simon and G. Turco: Am. Mineralogist 57 (1972) 1871.
- 65) N. J. Pipkin and G. J. Davies: Phil. Mag. 40 (1979) 435.
- 66) 上田 耕司: 応用物理 44 (1975) 611.
- 67) T. U. S. M. Murthy, N. Miyamoto, M. Shimbo and J. Nishizawa: J. Cryst. Growth 33 (1976) 1.

- 68) C. H. Bates, F. Dachille and R. Roy: Science 147
(1965) 860.
- 69) Y. Miyamoto and M. Hirata: Jpn. J. Appl. Phys. 14
(1975) 1419.
- 70) T. Ohno, S. Yatsuya and R. Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys.
15 (1976) 1213.
- 71) J. Hecht, J. D. Eversole and H. P. Broida: J. Appl.
Phys. 48 (1977) 1503.
- 72) 大川 章哉: 結晶成長 (蘆華房、1977) 第9章
- 73) F. C. Phillips: An Introduction to Crystallography
(Longmans, London, 1946) p.273.
- 74) G. A. Wolff and J. G. Gualtieri: Am. Mineralogist 47
(1962) 562.
- 75) P. Hartman and W. G. Perdok: Acta Cryst. 8 (1955) 49.
- 76) 美浜 和弘: 私信.
- 77) H. J. Leamy, G. H. Gilmer and K. A. Jackson: Surface
Physics of Materials, ed. J. M. Blakely (Academic
Press, New York, 1975) Vol. 1, Chap. 3.