

ロッシェル塩結晶のX線トポグラフによる研究Ⅱ

酒 見 次 郎*

Jiro SAKAMI

X-Ray Topographic Studies of Rochelle Salt Crystals. II

1. ま え が き

核四極共鳴吸収の実験の過程において初めて見出された核四極共鳴線と異なる偽吸収線は、それが主として圧電性の物質において観察されることから、¹⁾ ピエゾライン (piezoelectric line) と名付けられたが、その後の研究によって、この現象が結晶の不完全性に関係していることや、この吸収線が結晶のある特別な微小部分に閉じこめられている振動に共鳴して生ずるものであることが^{2),3)} 暗示された。しかし、この吸収線を生じさせている振動がどのような種類のものであり、またその振動はどのような特別な部分に生じているのか等については不明であった。筆者は、このピエゾラインの成因を明らかにするためにロッシェル塩について、この吸収線の共鳴周波数を詳しく測定し、共鳴領域を探ること等によって、その振動が局所的な厚みすべり振動であることを明らかにし⁴⁾、また etching 法やX線トポグラフィによって振動している部分は、転位の壁等によって境されている結晶の比較的完全な部分であることを明らかにした^{5),6)}。しかし本当にその部分が振動しているのかということについては確たる証拠がなかったため、そのことを直接確かめるためにレーザー光を用いて微小な機械的振動を感度のよい光の強弱に変えて見る方法やリコポジウム（石松子）を結晶面に撒布して振動による粒子の運動を顕微鏡で観察する方法等を試みたが、何れも成功しなかった。X線トポグラフィによって初めて⁷⁾ その局所的な振動を直接確認することができたのである。

この度は、その局所的な振動の詳細なモードを明らかにするために、種々の異った共鳴周波数の電場で励振しながらX線トポグラフを撮り、それらの写真について比較検討した。また、中村等はロッシェル塩結晶のc面上の etch pits がc軸に平行な転位に対応しているこ

とを顕微鏡による観察結果から結論したが⁸⁾、ここでは、それらの対応をX線トポグラフによって明らかにしようとした。更に、 γ 線照射によって生ずる結晶内部の欠陥をX線トポグラフによって観察した。

2. 実 験 方 法

試料のc板結晶は、前回と同様c板の種結晶を厚さ2mmのスペーサーを挟んで積み重ねられたガラス板の間に挿入し、これを恒温水槽の中に入れられている育成槽の飽和溶液に浸して、恒温水槽の温度を1日に0.2度ずつ位下げていくことによって種結晶を成長させる所謂板状結晶法によって作られた。

用いられたX線は、フィリップスの微小焦点X線管から発生する MoK α 線で、操作時の出力は 35KV \times 25mA であった。反射面は(210)面、この面に対する 2θ は 7.4°で、写真は Lang 法によって撮られた。(詳細は前の論文参照)

約 2cm 幅の1枚の写真を撮るのに40時間位の連続照射が必要であるが、共鳴周波数は試料の温度に強く依存する⁹⁾ので試料を恒温槽の中に入れ、できるだけ一定の温度に保つようにした。それでも僅かの温度変化によって共鳴周波数がずれると、一定周波数の電場では励振できなくなるので、周波数変調度を適当にして励振周波数に幅を持たせ、更に恒温槽の温度を共鳴周波数の温度勾配の小さな 26°C に設定し、照射中常にシンクロスコープで共鳴線を監視しながら撮影した。

励振のための二つの電極は、細い銅線を包んでいる長さ 2cm、幅 2mm 位の細長い錫箔で、c板では励振電場の方向はb軸方向でなければならない⁴⁾から、これら二つの電極は共鳴領域を挟んでb軸に垂直にc面上に置かれ、電極に包まれている細い銅線の端はそれぞれ発振器のLC回路にある可変容量コンデンサーの両極に接続された。(図4(a)参照)

* 島根大学教育学部物理学研究室

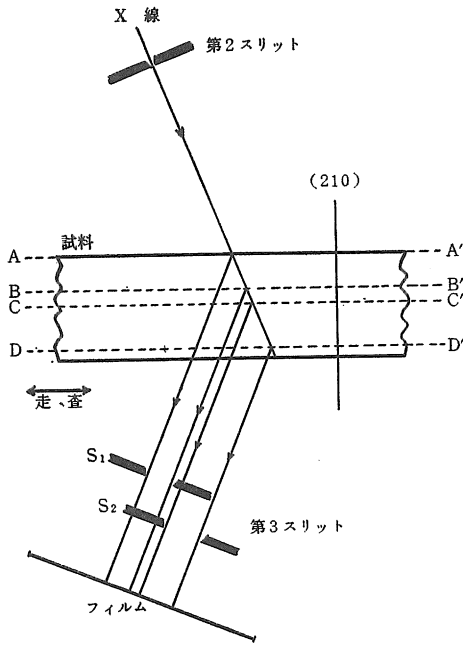


図1 断層写真撮影法 第3スリットの幅と位置を調節することによって、試料のある深さの層だけを撮影できる。S₁の位置にスリットを置けばAA'とBB'に挟まれた部分だけからの回折線が得られる。

図1のように第3スリットの幅を狭くして回折X線の一部分だけを通すようにすれば、スリットの幅と位置に応じて試料の特定の層だけの像(断層写真)を撮ることができる。図において、S₁の位置にスリットを置けば、AA'とBB'に挟まれた部分の像が得られるし、S₂の位置におけばCC'とDD'の間の像が得られる。トポグラフはタイプ100の富士X線フィルムで撮られた。

試料の表面をアルミナの粉末やベンガラで研磨すると鏡の面のようにきれいになるが、そのトポグラフを撮ってみると、研磨によって表面に生じた無数の微かな傷のまわりの応力が、沢山の中央に黒い筋の入ったソーセージ状のコントラストとして写っており、これらが試料内部の欠陥を見る妨げとなる。このとき、この試料の表面を僅かに水で湿した濾紙でふくと、表面附近の応力が取り去られ、試料の表面はetch pitsが出て前程きれいではなくなるが、この試料のトポグラフを撮ってみると前にあった多くのソーセージ状のコントラストは消え、試料内部の状態をよく見ることが出来る。鮮明なトポグラフを得たいときには、予めこのような表面処理をした。

3. 実験結果

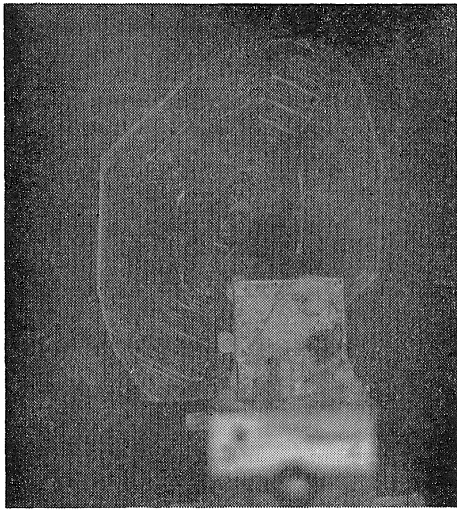
3.1 図2(a)は、育成槽から取り出したままの試料が、

ゴニオメーターヘッドにmp. 50°Cの固形パラフィンで(210)面が鉛直になるように取り付けられたところを示す。試料の大きさはa軸方向約3cm、b軸方向約4cmで厚さは3.96mmであった。(b)は、回折X線束が全て通るように第3スリットを十分に開いて撮ったもので、このときのスリット幅は0.2mmであった。(c)は、第3スリットの幅を0.085mmに狭め、前面の層だけを撮った断層写真である。中央に黒い筋の入った多くのソーセージ状のコントラストが見られるが、これらは結晶育成時に種結晶の上方にあるガラス板によってその方への成長が阻害され、そのために結晶の上面附近に生じた微かな応力に対応していると思われる。(d)は、第3スリットを幅は0.085mmに保ちながらずらして、後面の層だけを撮った断層写真である。ソーセージ状のコントラストはなく、多くの転位の列が見られるが、中でも左下方の線分の両端から放射状に出ている転位の列は著しい。(b)と(c)、(d)を比べると、前者は後二者を重ねたものになっていることが分かる。(e)は、試料の前面を僅かに濡れた濾紙で擦ってetch pitsを出した写真である。(d)と(e)を見比べてみると、転位の模様がetch pitsの模様とよく対応していることが分かる。

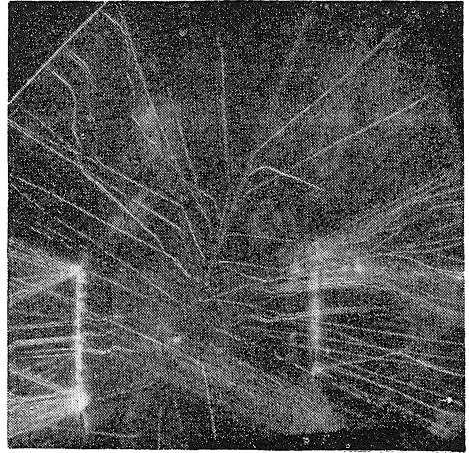
図3(a)は別の試料について撮られたトポグラフで、(b)はトポグラフを撮った後etchして出したetch pitsの模様である。(a)、(b)を見比べると両者の模様が極めてよく一致していることが分かる。

3.2 図4(a)は、励振のために細長い二つの電極の貼られた試料を示す。(b)は、7.843 MHzの共鳴周波数で励振しながら撮ったトポグラフで、左下方に局所的な振動が白くぼけて写っている。上下に斜めに見える黒い線は、電極の中に含まれている銅線の像である。(c)は、周波数を7.938 MHzに変えた場合で、横に三つの部分に分かれて振動していることが分かる。(d)は、周波数を8.050 MHzに上げた場合で、振動の場所が上方に移っている。周波数を更に8.105 MHzに上げると(e)に示されるように三つの部分に分かれた。(b)~(e)の写真の何れにおいても、振動している部分は、直線状に並んだ転位の壁によって壊されており、しかも振動部分には転位は見当らない。

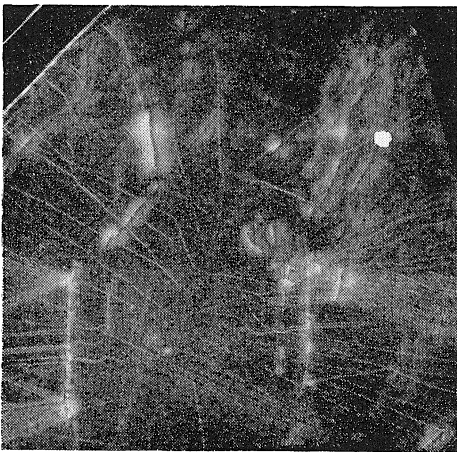
図5(a)は、別の試料について電極の間隔を狭くして撮られたトポグラフで、斜めに平行に写っている2本の黒い線はやはり電極中にある銅線の像で、その間に白くぼけて見えるのが局所的な振動の像である。共鳴周波数は4.845 MHzであった。周波数を4.886 MHzに上げると(b)のように振動部分は縦に三つの部分に分かれ、更に4.932 MHzに上げると(c)に示されるように今度は横に



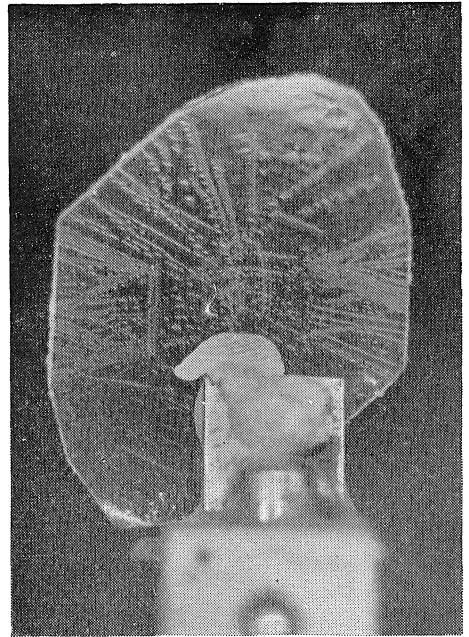
(a)



(d)



(b)

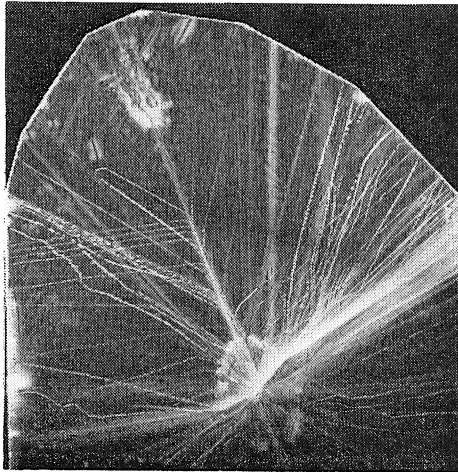


(e)

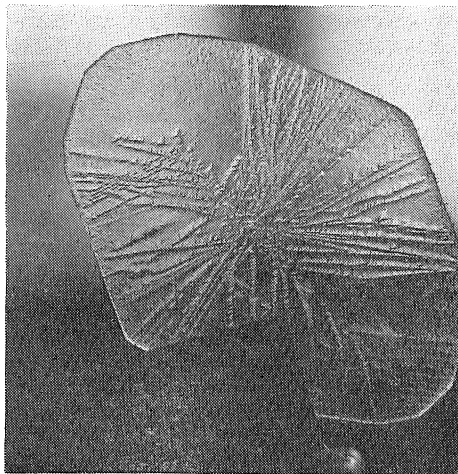


(c)

図2 断層写真 (a) 育成槽から取り出したままの試料 (b) 全層のトポグラフ, スリット幅 0.2mm (c) 前面の層だけの像, スリット幅 0.085mm (d) 後面の層だけの像, スリット幅 0.035mm (e) 前面を etch した後の試料。(b)は(c)と(d)を重ねたものになっている。

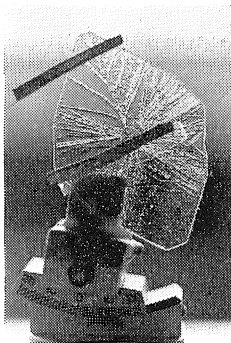


(a)



(b)

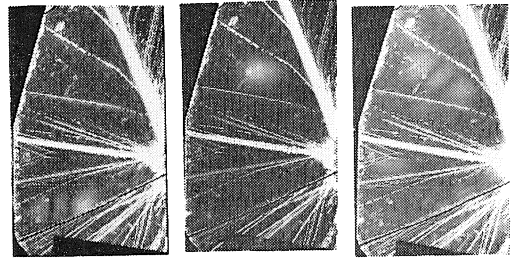
図3 転位と etch pits の対応 (a) etch する前の試料のトポグラフ (b) トポグラフの撮影後 etch して出した etch pits. (a)と(b)の模様がよく一致している。



(a)



(b)

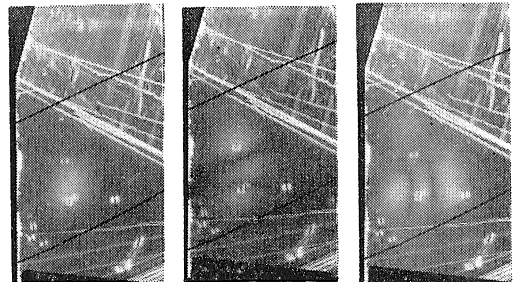


(c)

(d)

(e)

図4 局所的振動 (a)電極の貼られた試料, 細長い錫箔の電極の中から出ている細い銅線の先は, LC 回路に連結される (b)振動している部分が下方に白くぼけて見える, 7.843 MHz (c) 7.938 MHz, 振動部分は三つに分かれている (d) 8.050 MHz, 振動部分が上方に移っている (e) 8.105 MHz, 三つに分かれて振動している。

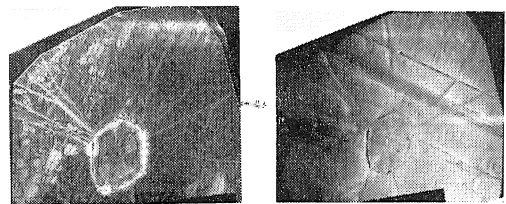


(a)

(b)

(c)

図5 周波数の変化に伴う振動モードの変化 (a) 4.845 MHz, 振動部分が丸く写っている, 2本の斜めの黒い線は電極の中に含まれている銅線 (b) 4.886 MHz, 縦に三つに分かれて振動している (c) 4.932 MHz, 横に三つに分かれて振動している。



(a)

(b)

図6 γ 線照射による欠陥 (a)照射前 (b) Co^{60} からの $3.7 \times 10^6 \text{R}$ の γ 線照射後, a 軸方向に多くの*スダレ, の生じていることが分かる。

三つに分かれて振動するようになることが分かる。

3.3 図6(a)は、 γ 線を照射する前に撮られたトポグラフで、(b)は Co^{60} からの γ 線を同じ試料に $3.7 \times 10^6 \text{R}$ 照射した後に撮られたものである。(b)では a 軸方向に走る多くの直線状の筋が現われている。

4. 考 察

4.1 図2の断層写真(c)と(d)を見ると、(d)に見られる転位の像の大部分は(c)では見られないが、左下方の線分の両端から放射状に出ている転位の像のように両方に見られるものもある。これは、 c 軸に平行な転位の中には、試料の厚さ 3.96mm の半分以上の長さをもったものもあることを示していると思われる。

4.2 中村等は、ロッシェル塩結晶の c 面に現われる etch pits の分布と c スダレの分布を顕微鏡で観察することによって、 c 面の etch pits は c 軸に平行な⁸⁾転位が c 面に現われる点に対応していると結論した。図2の(d)と(e)および図3の(a)と(b)における転位の分布と etch pits の分布の極めてよい一致は、上記の結論を直接実証しているということが出来る。

4.3 図4の(b)~(e)を見ると、振動している部分はどれも転位の壁によって境された結晶の比較的完全な部分⁷⁾であることが分かり、前に得られている結果と一致する。

4.4 ロッシェル塩に見られる鋭いピエゾラインは、局所的な厚みすべり振動との共鳴に因るものであり、 c 板での共鳴周波数は、 $f = \frac{1}{4}(p/d)(c^{55}/\rho)^{\frac{1}{2}}$ と与えられることが明らかにされたが、更に詳しい測定によって、例えば c 板においては、共鳴点は b 軸方向に等間隔に並んだ三つの点の組として見出されることが多く、中央の点に対する共鳴周波数を f_0 とすれば、両側の二点に対する共鳴周波数は $f_0 \pm \Delta f$ と表わされることが明らか⁵⁾になっている。この測定結果は単に局所的な厚みすべり振動と考えたのでは説明ができず、未解決のまま残されていた。図4の(c)、(e)および図5の(b)、(c)によって違ったモードの振動が励起されていることが明らかになったので、上記の問題解決に対する大きな手がかりが得られた。

4.5 図4(b)の振動に対する共鳴周波数が 7.843MHz で、(d)に対する周波数が 8.050MHz で、 0.207MHz だけ高いのは、(b)の振動部分の厚さを測ったら 0.96mm 、(d)の振動部分の厚さは 0.94mm であったので、後者が前者より 0.02mm だけ薄いという厚さの違いに因ると考えればよい。

4.6 図6(a)の試料を γ 線に $3.7 \times 10^6 \text{R}$ 照射すると黄色く色づくが、この照射後の試料の内部を顕微鏡で観察すると、 a 軸方向に走る沢山の c スダレが生じていることが分かる。トポグラフ(b)に見られる軸方向の直線状の筋は、この c スダレに対応していると思われる。

5. あとがき

4.4 に述べられたように、図4および図5によって、種々のモードの振動が励起されていることが明らかになったが、これらのモードと共鳴周波数との定量的な関係はまだ分かっていない。今後このことを明らかにしたい。

断層写真については沢野真君の、局所振動のトポグラフについては松下誠君の助力を得た。今井恒夫君は初めてリコポジウムによる局所的振動を顕微鏡下で観察し、谷戸茂君はこの方法を進めて振動のモードを明らかにすることを試みた。倉橋暢子、庄司泰子の両嬢は etch pits と c スダレとの対応について詳しく観察した。協力いただいた上記の諸君に謝意を表す。

本研究は、文部省科学研究費交付金の補助を受けたことを附記する。

参 考 文 献

- 1) R. Livingston : Ann. New York Acad. Sci. **55**, 800 (1952)
- 2) S. Kojima, K. Tsukada, S. Ogawa and A. Shimauchi : Phys. Rev. **92**, 1571 (1953)
- 3) S. Kojima, K. Tsukada, S. Ogawa, A. Shimauchi and N. Matsumiya : J. Phys. Soc. Japan **10**, 265 (1955)
- 4) J. Sakami : J. Phys. Soc. Japan **35**, 1460 (1973)
- 5) 酒見次郎 : 島根大学教育学部紀要(自然科学) **9**, 1 (1975)
- 6) 酒見次郎 : 島根大学教育学部紀要(自然科学) **11**, 9 (1977)
- 7) J. Sakami : J. Phys. Soc. Japan **45**, 2049 (1978)
- 8) T. Nakamura and K. Ohi : J. Phys. Soc. Japan **16**, 209 (1961)
- 9) J. Sakami : Phys. Letters **50A**, 109 (1974)