ラーベス相構造の不完全転位

北 野 保 行* 小 村 幸 友**

1. は じ め に

高分解能電子顕微鏡により、結晶中の欠陥近傍の原子配列を直接反映した構造像が得られるようになり、提案される原子配列のモデルの信頼性が高まってきた⁽¹⁾。しかし実際の結晶中には、構造が複雑で欠陥近傍の原子配列が直接構造像に反映しにくい物質も数多い。例えば、四面体的詰め込み構造を持つ金属間化合物⁽²⁾では、結晶構造それ自体が簡単でなく、その結晶中の最も単純と思える欠陥でさえ、そうとう複雑なものと予想される。これらの構造を解明して行くことは、重要な研究課題である。

我々の研究室では長年、Mg を基にするラーベス相合金の結晶構造、欠陥構造の研究を行ってきたが⁽³⁾、最近この結晶における積層不整の境界に存在する不完全転位が、高分解能電子顕微鏡写真にとらえられ、そのまわりに、バーガース回路を描くことによりその基本的構造が解析された。この不完全転位は、ラーベス相構造中の欠陥研究において、極めて重要なものの1つと思われる。

2. ラーベス相の結晶構造と積層不整

ラーベス相合金は、 XY_2 の組成を持つ合金で、多くの金属間化合物がこの構造に結晶することが知られている。また、この構造はX原子とY原子との原子半径比がおおよそ1.2:1の、大きさの異なる球を密に詰め合わせた構造である。したがって、いわゆる剛体球の詰め込み構造と多くの点で類似している。剛体球の詰め込み構造が、最密原子面(hcpでは(001), fccでは(111))の $[\bar{1}10]$ 方向へのシフトで説明されるように、ラーベス相構造も、A,B,Cの3種の基本層の同様なシフトで説明できる。しかし次の2点でhcpやfccの場合と異なっている。その第1点は、A,B,Cと表わされた層が、各々1枚の原子面を意味するのではなく4枚の原子面の組を意

味する点である。第2点は、A層からB層へ正順につながる時のA層と、C層へ逆順につながる時のA層とが、少しく異なった原子配置を持っていることである。このため逆順につながる時のA層をA'層として、正順につながる時のA層と区別している。図1にAおよびA'層を構成する4枚の原子面を示した。左端の z の値は一層の厚さを単位として各原子面の高さをパラメータで表わしたものである。また点線は六方晶の単位格子を表わしている。A層とA'層とでは $z=1/2$ の原子面上の原子の位置が異なっているだけであり、この原子の位置が次にB(B')層が来るか、C(C')層が来るかを決定している。ラーベス相の場合A層の上にC(C')層が来ることはあり

図1 ラーベス相を構成する4枚の基本層。 z は各原子面の高さを表わすパラメータ。AとA'のちがいは、 $z=1/2$ の原子の位置だけであり、これが次の層へ正順につながるか逆順につながるかを決めている。六方晶の単位格子を各面内に点線で示した。矢印の方向は、電子顕微鏡観察時の入射電子の方向である。矢印で示された原子列が像では白く撮影される。この実験で使われた試料の場合小原子はCuまたはZnである。

* 広島大学助手；理学部物性学科

** 広島大学教授；理学部物性学科

Imperfect Dislocations in the Laves Phase Structure;
Yasuyuki Kitano, Yukitomo Komura (Faculty of Sci.,
Hiroshima Univ., Hiroshima)

Keywords: dislocations, Laves phase, magnesium copper zinc,
high resolution electron microscopy, crystal defects

1984年2月8日受理

得ず、 A' 層の上に $B(B')$ 層が来ることもあり得ない。言いかえると、ダッシュのついた層は逆順の積層を作る層であり、ダッシュのない層は正順を作る層である。これらをまとめて6つの層、 A, A', B, B', C, C' の可能なつながり方を図2中の矢印で示した。このように $z=1/2$ の原子面は、層のつながり方を決定する鍵となる原子面であり、積層不整を論じる場合には、この面を他の3枚の原子面と区別して考えると便利である⁽⁴⁾。ラーベス相構造における積層不整は次のように考えることができる。今かりに $\cdots AB \cdots$ なる積層に不整が起り、 $\cdots AC \cdots$ となったとする。すぐ前に述べたように、ラーベス相構造では、 $\cdots AC \cdots$ は許されず $\cdots A'C \cdots$ としなければならない。この場合図1からもわかるように、 A 層の $z=1/2$ の原子面がまず $-1/3[\bar{1}10]$ だけシフトし、 A 層が A' 層になる。次に B 層全体が $1/3[\bar{1}10]$ だけシフトして C 層になる。このようにラーベス相における積層不整は多少複雑である。しかし構造の主要部分は、図1の $z=0$ および $z=\pm 3/8$ の3枚の原子面である。これらは1組になってシフトするので、このシフトを層のシフトとして論じてさしつかえない。

図2 層の可能なつながりを矢印で示してある。
 $ABCA \cdots$ のつながりを正順、
 $A'C'B'A' \cdots$ のつながりを逆順とした。

3. 高分解能電顕観察

この研究に用いられた電子顕微鏡は、JEOL JEM 200 CS である。サイドエントリゴニオメータで結晶の方位を調整し、入射電子の方向が図1の矢印の方向 $[\bar{1}\bar{1}0]$ になるようにした。ラーベス相構造の場合 $d > 0.24 \text{ nm}$ に対応するすべての波による多波干渉像は適当な条件下では、積層のシフトを忠実に再現することが分かっている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。図1の $z=0$ の原子面(カゴメ網目)上の矢印で示された原子が最も密に並んだ原子列が白いコントラストを持つ。この原子列の間隔は、ここに述べる試料 $\text{Mg}(\text{Cu}_{0.04}\text{Zn}_{0.96})_2$ の場合 0.45 nm である。ただし実際の結晶構造における $[\bar{1}10]$ 方向の周期はこの値の2倍 0.9 nm であることを注意しておきたい。

4. 転位の事例

まず転位の事例を図3に示す。これは $[\bar{1}\bar{1}0]$ 入射の構造像である。中央の黒い部分は転位によるひずみを示している。転位から十分はなれた所では、白点はカゴメ網

図3 刃状転位の電顕写真、右側の数字は、 C 方向に積み重なる層の番号、 $(+)$ は、 $(+)$ 型積層不整のある層を示す。バーガース・ベクトルは $b_1 = 1/3[\bar{1}10]$ 。

目上の密な原子列に対応すると考えてよいので $[\bar{1}10]$ 方向に並んだ白点の列が1つの層に対応するといえる。各々の層に番号を付け説明を容易にした。

転位の中心から左右に約 6 nm はなれた場所で、白点の位置を精密に測定した。その結果、格子が転位をはさんでほとんど直線的に上ひろがりになっていることが分かった。このことを反映させて転位のまわりの原子配列のモデルを作った。これを図4に示す。層の番号は、像中のものと対応している。この図中の黒い点は、上に述べたカゴメ網目上の密な原子列の投影である。この図では転位の左右の格子の不整合は、中央の芯の部分に集約させて描いた。したがって中心部は実際の構造とは言えない。不整合は第4層から第27層まで認められ、この範囲を転位芯と呼んでよいと思われる。転位芯を囲むバーガース回路 $LMNPQRSTL$ をモデルの中に描いた。この回路の横幅 ($[\bar{1}10]$ 方向) は、この図では便宜上せまく描いた。LからPまでおよびTからQまでの転位の両側の積層順序をジグザグで示した。その中で、M, N および S, R を特に示したのは、この部分の積層順序が転位の左と右で異なっているからである。第3層目から第4層目に積層不整が起り、他の部分はすべて積層順序が同じであることが分かる。このバーガース回路で上下の水平部分を比較すると、TLで示した下部(第1層)は3ユニット(黒点2間隔で1ユニット)あるのに対しQPで示した上部(第30層)は4ユニットある。上部では下部よりみかけ上1ユニット多くなっている。実際には1ユニット多くなっているのではなくそのうち $2/3$ ユニットの積層不整に附随して増加したものであり、残り $1/3$ ユニットの本当の意味の余分の原子面であると言える。そ

図4 図3の転位のモデル，中心から6 nm 左右に離れた場所での格子位置を再現させたものであり，芯の部分は正しいモデルとはいえない．右側の数字は図3のものと同じ．転位の左側では，14層を周期とする長周期積層構造である．バーガス回路 LMNPQRST において， $L \rightarrow P$ ，および $T \rightarrow Q$ は積層の順序をジグザグで示した．左側と右側で， $M \rightarrow N$ と $S \rightarrow R$ の部分でだけ異なっており，ここに積層不整がある．

図5 図3に示された刃状転位の起源を示す模式図．

の状況は図5に示されている．積層不整によって生じた $\frac{2}{3}$ ユニットの幅の割目に，むりやり1ユニットの格子を押し込んで，上部で再び結晶の周期を取り戻しているのである．この転位は，ラーベス相結晶中の不完全転位のうち単純な部類に属するものと言える．

5. ラーベス相結晶中の転位の種類

ラーベス相合金中の転位のうち，積層不整を伴いそのバーガス・ベクトルが積層面内にあるものは，次の3つの因子により構造の異なったものになる．

- (1) 附随する積層不整の種類
- (2) 附随する積層不整の数
- (3) 転位線とバーガス・ベクトルのなす角．

これらの組合せでできる種々の転位の構造を説明する．

積層不整には2種類あるが，まず第1のものは，転位の左側で層が逆順($\cdots A'C \cdots$)に，右側では正順($\cdots AB \cdots$)に積層する場合である．これを(+)型積層不整と名付けることとする．図6は積層構造のc軸投影図を示している．A(A'), B(B'), C(C')各層の格子だけを描いた．上に述べた(+)型積層不整が，中央DD線を境に起ったと仮定する．左側の結晶では層が A_1 から C_2 に $1/3[\bar{1}10]$ だけシフトし，一方右側では A_1 から B_1 に $1/3[\bar{1}10]$ だけシフトし，結局右側の結晶は左側に対して $2/3[\bar{1}10]$ だけ移動していることになる．この場合DD線上に，いわば割れ目が生じ C_2B_1 の幅を持つ結晶が不足することになる．この不足を補った後，上部を完全な結晶に戻すためには，上部右側の結晶が左側に対して徐々に， $B_1C_1 = 1/3[\bar{1}10] \equiv \vec{b}_1$ または $B_1C_3 = 1/3[\bar{1}20] \equiv \vec{b}_2$ だけひずみ，左側と同一層になることが必要である．この転位は，前者をバーガス・ベクトルとする場合刃状転位であり，後者の場合にらせん成分を主とした混合転位である．前節で述べたものは，ここに説明した刃状転位の例である．像を使ったまわりのひずみの測定によると，積層不整が生じたことによる $\frac{2}{3}$ ユニットの欠損は，ただちに第4層で

図6 積層構造の層のシフトを表わすc軸投影図．太い実線はA(A')層，細い実線はB(B')層，点線はC(C')層，中央DDに転位線が横たわるとする．考えられる転位のバーガス・ベクトルは， $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3, \vec{b}_4$ で示した．

補われており、残り $1/2$ ユニットの補充に第 5 層から第 27 層までを要していることが分かった。

もう 1 つの型の積層不整は、(+) 型とは逆に DD の左側で正順($\cdots AB \cdots$)、右側で逆順($\cdots A'C \cdots$)の積層を持つ場合である。この場合をマイナス(-)型積層不整と呼ぶことにする。この時、右側の結晶は、左側に対して $1/3[\bar{1}10]$ だけ余分にシフトしたことになる。左の結晶は B の位置にあり右の結晶は C の位置にあると言える。この積層不整の上部で、右側の結晶が C_1 の位置から B_1 または B_3 の位置へひずみ、左側と同一層となり再び結晶の周期を取り戻さなければならない。この時生じる転位は、 $\vec{C_1B_1} = -1/3[\bar{1}10] \equiv \vec{b_3}$ または $\vec{C_1B_3} = 1/3[2\bar{1}0] \equiv \vec{b_4}$ をバーガース・ベクトルとするであろう。前の例と同様、前者が刃状転位、後者は混合転位である。

次に積層不整が 2 回重なった場合を考えよう。(+) 型積層不整が重なった時には、DD の左側では、 $\vec{A_1C_2} + \vec{C_2B_2}$ のシフトが起り一方右側では $\vec{A_1B_2} + \vec{B_1C_1}$ のシフトが起る。しかし結局は、右側の結晶は左側の結晶に対して $1/3[\bar{1}10]$ だけシフトしたものであり、すぐ前に述べた(-)型積層不整が 1 回起った時と同じ事情になる。図 7 上側の像の場合は(+)型が 2 回重なり、バーガース・ベクトルが $\vec{C_1B_3} = \vec{b_4}$ の混合転位である。図 7 の(+)の記号は、(+)型積層不整が起った層を示している。この例で、図 4 と同様なバーガース回路を描くと上部で下部

図 7 $m=2$, (+) (+) 型, 混合転位, 上部広範囲にある不鮮明な像。下部は、 $T=3$, $m=0$, (+) (+) (+) (-) (+) (-) (+) 型の特殊な転位または、線状構造欠陥、ひずみは局所的である。

より $1+1/2$ ユニットの多くあることが分かった。2 回の (+) 型積層不整による増分 $(2/3) \times 2 = 1 + (1/3)$ との差 $1/6$ は、バーガース・ベクトル $\vec{b_4}$ の $[\bar{1}10]$ 成分である。欠陥のまわりでひずみをしらべた結果、写真に示した領域全体にはほぼ一様に分布していることが分かった。これまで転位線が図 6 の DD 上に $[\bar{1}10]$ 方向に横たわっていると仮定してきたが実際には転位線がこの方向とある角をなす場合も考えられ、像の不鮮明な部分が増加するとともに、刃状成分とらせん成分の割合が変りひずみ場の様子も変化する。この例の場合は、刃状成分が増加する方向に転位線が傾いていると思われる。

もう 1 つの転位のタイプは、(-) 型積層不整が 2 回起った場合であり、シフトベクトルは、 $1/3[\bar{1}10] \times 2 = 2/3[\bar{1}10]$ となり、(+) 型が 1 回ある時と同じバーガース・ベクトルを持つ転位が生じるであろう。

次に考えられる可能性は、(+) 型と(-)型がつづけて

図 8 原子配列のモデル。
(a) $m=0$, (+) (-) 型 特殊な転位 (N 型)。
(b) $m=0$, (-) (+) 型 特殊な転位 (P 型)。

重なって起る場合である。順序が(+) (−)となる場合でも(−) (+)となる場合でも、この2回重なる積層不整により結晶は局所的に欠陥を作るが、ひずみをひろげることなくただちに結晶の周期性を取り戻すことが可能である。この欠陥はすでに報告したものである⁽⁴⁾⁽⁵⁾。これは特殊な構造を持つ線状構造欠陥でありここでは特殊な転位と呼ぶことにする。これを刃状転位と呼ぶのは⁽⁶⁾適当でない。この欠陥構造のモデルの投影図を図8に示す。(a)は(+) (−)型、(b)は(−) (+)型である。図説明中の m は、次章で定義される。文献(4)で、前者をN型、後者をP型と呼んだ。この図の例では、左側のMgZn₂型ラーベス相構造に積層不整が起る場合を示した。矢印で示した層の上下で不整が2回起っている。図9に(−) (+)型(P型)の実例を示す。上下に積層不整が起った層を矢印で示した。図8(b)で示したような単純な原子配列ばかりではないようである。

図9 $m=0$, (−) (+)型(P型)の像。

6. 転位の分類

積層不整が3重以上になった場合にも、次に示すように今まで述べた3種類のどれかに分類される。

個々の積層不整の型を表わすパラメータ t_i 、その和 T を次のように定義する。

$$t = \begin{cases} 1, & (+) \text{ 型の積層不整の時} \\ -1, & (-) \text{ 型の積層不整の時} \end{cases}$$

$$T = \sum_{i=1}^n t_i$$

ここで n は1本の転位に附随する積層不整の総数である。 T を3で割った剰余を m とすると、その値は、1, 2, 0, のいずれかである。この m が転位の型を決める因子となる。

$m=1$ の場合は、 T の値が−2, 1, 4…のいずれであろうと積層不整による結晶のシフトは、転位の左側に対して右側が $2/3[110]$ であり、転位のバーガス・ベクトルは、

図6の $\vec{b}_1$ または $\vec{b}_2$ となる。図3の転位は、 $m=1$, (+)型、バーガス・ベクトル $=\vec{b}_1$ の刃状転位の典型である。

$m=2$ の場合シフトは $1/3[110]$ であり、転位のバーガス・ベクトルは、 $\vec{b}_3$ または $\vec{b}_4$ である。図7上部の転位は、 $m=2$, (+) (+)型、バーガス・ベクトル $=\vec{b}_4$ の混合転位である。以上のグループに属する転位の、決定因子 m 、附随する積層不整の型および並び、バーガス・ベクトル、転位のタイプ等を表1にまとめた。

$m=0$ の場合は、積層不整がいくつか重なり、その適当な組合せで結晶は再びその周期性を取り戻し、まわりに余分なひずみを起す必要がない。前の章で特殊な転位と呼んだ線状構造欠陥である。このグループに属する欠陥を表2にまとめた。

表1 積層不整を伴う不完全転位のうちバーガス・ベクトルが、積層面内にあるもの。転位線は $[110]$ 方向であると仮定した。

m	積層不整の型・並び	バーガス・ベクトル	転位のタイプ	例
1	(+) (−)	$\frac{1}{3}[\bar{1}10] \equiv \vec{b}_1$	刃状転位	図3, 図4
		$\frac{1}{3}[\bar{1}20] \equiv \vec{b}_2$	混合転位	
2	(−) (+)	$-\frac{1}{3}[\bar{1}10] \equiv \vec{b}_3$	刃状転位	
		$\frac{1}{3}[\bar{2}10] \equiv \vec{b}_4$	混合転位	
2	(+) (+)	$\vec{b}_3$	刃状転位	
		$\vec{b}_4$	混合転位	図7上部*
1	(−) (−)	$\vec{b}_1$	刃状転位	
		$\vec{b}_2$	混合転位	

* この例では転位線が $[\bar{1}10]$ 方向から刃状成分を増す方向に傾いていると思われる。

表2 積層不整を伴う特殊な転位で発表されたものおよびその文献。

m	積層不整の型・並び	名称および文献
0	(+) (−)	N型 図8(a), 文献(4)および(5)
0	(−) (+)	P型 図8(b), 図9, 文献(4)および(5)
0	(+) (−)*	Q'型 文献(5)
0	(−) (+)*	Q型 文献(5)
0	(−) (−) (+) (+)	S型 文献(5)
0	$\begin{pmatrix} (+) (+) (+) (-) \\ (+) (-) (+) \end{pmatrix}$	図7の下部

* Q'型, Q型は, N型, P型とちがって, 二重に起る積層不整の中間に不整のない層が一層はさまれている。

ラーベス相構造において、結局表 1 に属する転位が、積層不整を伴う不完全転位と呼ばれるべきものである。1 本の転位に 1 枚の積層不整が対応するものだけではなく、複数の積層不整が重なって、1 本の不完全転位を作る場合があるのが特徴である。

7. お わ り に

ラーベス相構造中の転位のうち、積層不整の境界としての不完全転位の幾何学を論じた。転位のまわりの欠陥のない部分では、高分解能電顕像は結晶構造とよく対応しており、この部分にバーガース回路を描いたことが転位の構造解析に重要な役割をはたしたといえる。これは高分解能電顕による構造像を用いた、転位または欠陥の研究において広く応用される基本的手段であり、今後多く利用されるであろう。

表 1 に属する転位は、まわりに広いひずみ場を持つ。一方、表 2 の線状欠陥は、ひずみの小さい欠陥である。後者はラーベス相固有の構造の組合せでできており、容易に結晶の周期性が回復する場合であり、前者はそれが不可能な場合である。このことは、他の金属間化合物中の欠陥についても言える一般的特徴であろう。

ここに紹介した転位は、すべて不完全転位であるので、(+) 型積層不整と (-) 型積層不整が同一層内で、対になることも考えられるが、いまだ見出されていない。ここまで欠陥構造を観察してきた $\text{Mg}(\text{Cu}_{0.04}\text{Zn}_{0.96})_2$ ラーベス相においては、一部積層の異なった 2 つの構造の間のエネルギーの差は小さく、転位が対を作って結晶を元

の積層に戻そうとする原動力は小さいようである。また単一試料中に 6 種の長周期積層構造の共存が知られ⁽⁷⁾、同様な欠陥構造が多く見られた。 $\text{Mg}(\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2$ ラーベス相においても、同じことが言える。このことは、fcc や hcp 構造の場合とちがっている。ラーベス相合金中に見出されるこれらの転位および線状欠陥は、むしろ積層構造の異なった 2 相の境界に存在し重要な役割を演じていると考えている。

以上述べてきた考えは、ラーベス相にだけあてはまるのではなく、ラーベス相に類似の構造を持つ Sm-Ni⁽⁸⁾、Sm-Co 系合金中の線状欠陥にも応用できると思われる。

この研究は、我々の研究室の竹田 精治氏 (現大阪大学教養) と院生 高田昌樹氏の協同による電顕写真を高田氏とともに解析したものである。両氏に深く感謝する。

文 献

- (1) 橋本初次郎, 高井義造: 日本金属学会会報, **22** (1983), 595.
- (2) 小村幸友: 日本金属学会会報, **22** (1983), 626.
- (3) Y. Komura and Y. Kitano: Acta Cryst., **B33** (1977), 2496.
- (4) Y. Kitano, Y. Komura, H. Kajiwarra and E. Watanabe: Acta Cryst., **A36** (1980), 16.
- (5) S. Takeda, Y. Kitano and Y. Komura: J. Electron Microsc., **32** (1983), 105.
- (6) C. W. Allen and K. C. Liao: Phys. Status Solidi, (a) **74** (1982), 673.
- (7) Y. Kitano, Y. Komura and H. Kajiwarra: Trans. JIM, **18** (1977), 39.
- (8) S. Takeda, H. Horikoshi and Y. Komura: J. Microscopy, **129** (1983), 347.

インフォメーション 3

固体中の転位に関する第 IX 回山田会議

標記会議では 18 ケ国からの約 180 篇の論文が受理されている。そして会議を特徴付ける招待講演として、以下のものが予定されている。

1. 転位論の 50 年 (仮題) F. R. N. Nabarro
2. 半導体中の直線状ならびにキンクをもった転位の電子単位スペクトルの計算 R. Jones
3. 半導体中の転位の電子状態に関する実験 E. R. Weber
4. 転位を含む固体中の波動に対する長範囲のトポロジカルな不規則性の影響 川村 清

5. 低温における転位フラッター J. M. Galligan
6. 磁性体における転位, ドメイン境界, ソリトン V. I. Nikitenko
7. パイエルズ障壁に対する転位の量子力学的トンネリング 鈴木敬愛 小泉大一
8. 核磁気共鳴と透過電顕による固体中の転位動力学的研究 J. Th. M. DeHosson
9. 非晶質構造および液体における転位とディスクリネーションの役割 D. R. Nelson (K. S.)