

講座

サファイア単結晶の結晶面指数表記

望月圭介

株式会社信光社, 247-0007 横浜市栄区小菅ヶ谷 2-4-1

On a Description Rule of the Face Indices of Sapphire Crystals

Keisuke MOCHIZUKI

Shinkosha Co., Ltd., 2-4-1 Kosugaya, Sakae-ku, Yokohama 247-0007

Received April 5, 2007; E-mail: mochi@shinkosha.com

Sapphire crystals are well known as gemstones and varied manufactured products including substrates. A lot of academic documents concerning sapphire have been published. The face indices of sapphire crystals were often employed under a misunderstanding. In this paper, a description rule of the face indices of sapphire crystals is explained.

Key Words: *Sapphire, Face Index, Morphological Unit Cell, Structural Unit Cell*

1. はじめに

サファイアは、 $\alpha$ -アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の単結晶で、鉱物名をコランダムという。様々な色のサファイアの中でも、ブルーサファイア ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe},\text{Ti}$ ) は最も人気の高い宝石のひとつである。一方近年では、無色透明な高純度サファイア単結晶を窓材や薄膜成長用基板などの工業用途で使用するケースが増えてきた。それに伴い、より多くの研究者や技術者がサファイアの結晶面もしくは結晶面指数に接する機会が増えている[1-3]。そのなかで、サファイアの結晶面の表記について解釈違いや混乱を招いている例が散見される。たとえば複数の文献を開いて「サファイア結晶の“アール面”」の指数を調べてみると、 $r\{\bar{1}012\}$ ,  $r\{10\bar{1}1\}$  および  $R\{\bar{1}012\}$  など、まちまちに記述されている。これらの3つは個々にはどれも正しい表記である。しかし、同じ結晶面に対する指数が異なっていたり、異なる結晶面に対する指数が同じであったりする。その違いを認識したうえで、それぞれを正しく区別して用いなければならない。

サファイア結晶面の指数の表記についての混乱は、以下の3点により生じている。

- 1) 結晶面指数の表記方法に、「形態的指数」と「構造的指数」の2種類の異なる指数付けが存在する[4]。
- 2) 結晶面を  $(h k i)$  型のいわゆる Miller-Bravais 表記だけでなく、 $c$ ,  $a$ ,  $m$  などのような記号表記でも表す。
- 3) 結晶構造が本来三回対称であるにもかかわらず、六回対称と見なすケースがある。

2. 形態的指数と構造的指数

以前は、結晶の単位胞は鉱物の晶癖をもとに形態学的に導き出された。これを「形態的単位胞 (Morphological unit cell)」という。形態的単位胞を基準として付けられた面指数が「形態的指数」である。この形態的指数に対応して、各結晶面に記号 (たとえば  $c$ ,  $a$ ,  $m$ ,  $r$  など) が付けられた。なお、記号は大文字と小文字も区別して用いられるので、たとえば  $r$  面と  $R$  面は異なる結晶面である。

その後、X線回折による結晶構造解析技術が進歩した。その構造解析によって求められた単位胞は「構造的単位胞 (Structural unit cell)」と呼ばれる。それをもとに付けられた面指数が「構造的指数」である。Fig.1 にサファイアの形態的単位胞および構造的単位胞を併記する。この図は文献[4]を参考にし、形態的単位胞と構造的単位胞を比較しやすいように

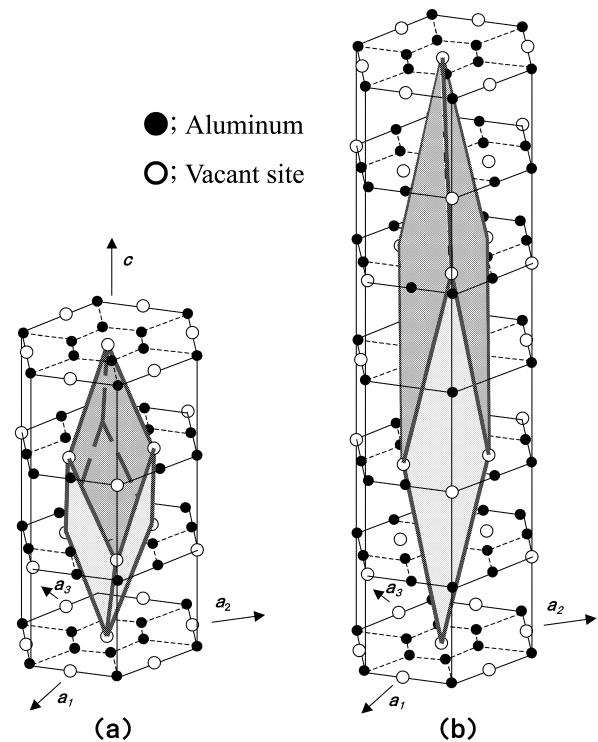


Fig.1 Unit cells of sapphire crystals. (a) Morphological unit cell and (b) structural unit cell.

描いた。両者を比べてわかるように、サファイアの構造的単位胞の  $c$  軸長は、形態的単位胞のその 2 倍である。鉱物として古くから知られているサファイアの場合は、先に形態的指数付けが確立され、後になって実は  $c$  軸長が 2 倍であることが判明した。それが原因で、2 種類の異なる表記が混在する結果になった。もともと形態的指数に対して付けられた記号は、構造的指数に対しても流用されている。最近では、構造的指数によるサファイアの結晶面表記が一般的である。JCPDS カード[5]では、当然ながら構造的指数が採用されている。

ところで、サファイアの結晶構造は  $R\bar{3}c$  の空間群に分類される菱面体構造である。Fig.1 では本来のコランダム構造である菱面体構造を太線で表している。菱面体格子はサイコロ(立方格子)の 2 つの相対する頂角をつまんで上下に引っ張った形なので、身近な立方体の箱を手元に置けばイメージが易しくなる。ただし、慣習的にサファイアの単位胞は Fig.1 に示した六角柱を基本に表わすことが多い。六角柱の中心軸が  $c$  軸である。サファイアの JCPDS カード[5]に示されている格子定数も六方格子の単位胞にならった表記 ( $a = 0.47587 \text{ nm}$ ,  $c = 1.29929 \text{ nm}$ ) である。多くの場合、サファイアの結晶面は  $\{0001\}$  や  $\{11\bar{2}0\}$  のように六方晶系の面指数で表記する。

もともになる単位胞が異なるので、サファイアの形態的指数と構造的指数では表記が異なる場合が出てくる。サファイアの形態的指数を構造的指数に変換する際には所定のルールに従わなければならない。まず、 $c$  軸と平行でない結晶面の場合は  $\{hki\}$  の  $l$  が 2 倍になる。

(例 1) 形態的指数  $\{22\bar{4}3\} \rightarrow$  構造的指数  $\{22\bar{4}6\} = \{11\bar{2}3\}$

さらに、Fig.1 (a) と (b) の菱面体格子の向きからわかるように、 $\{h0\bar{h}l\}$  で表される菱面の「 $h$ 」は正負が逆転する。

(例 2) 形態的指数  $\{10\bar{1}1\} \rightarrow$  構造的指数  $\{10\bar{1}2\}$

構造的指数を形態的指数に変換する場合は、これらの(例 1)、(例 2)の逆の計算をすればよい。Table 1 に代表的なサファイア結晶面の記号、形態的指数および構造的指数の対応表を示す[4]。菱面体である  $\{01\bar{1}2\}$  と  $\{10\bar{1}2\}$ 、 $\{01\bar{1}4\}$  と  $\{10\bar{1}4\}$  (いずれも構造的指数)などは等価ではないため、正式には異なる面として区別しなければならない。ワープロで記入しにくい、という理由で「(バー)」付けを省略すると、両者の区別ができない。これらの面と記号の関係も Table 1 に示した。

Table 1 Comparative table of symbols, morphological indices and structural indices.

Symbol	Morphological index	Structural index
$c$	$\{0001\}$	$\{0001\}$
$a$	$\{11\bar{2}0\}$	$\{11\bar{2}0\}$
$n$	$\{22\bar{4}3\}$	$\{11\bar{2}3\}$
$m$	$\{10\bar{1}0\}$	$\{10\bar{1}0\}$
$r$	$\{10\bar{1}1\}$	$\{10\bar{1}2\}$
$R$	$\{\bar{1}012\}$	$\{10\bar{1}4\}$
$\eta$	$\{\bar{1}011\}$	$\{10\bar{1}2\}$
$d$	$\{10\bar{1}2\}$	$\{10\bar{1}4\}$

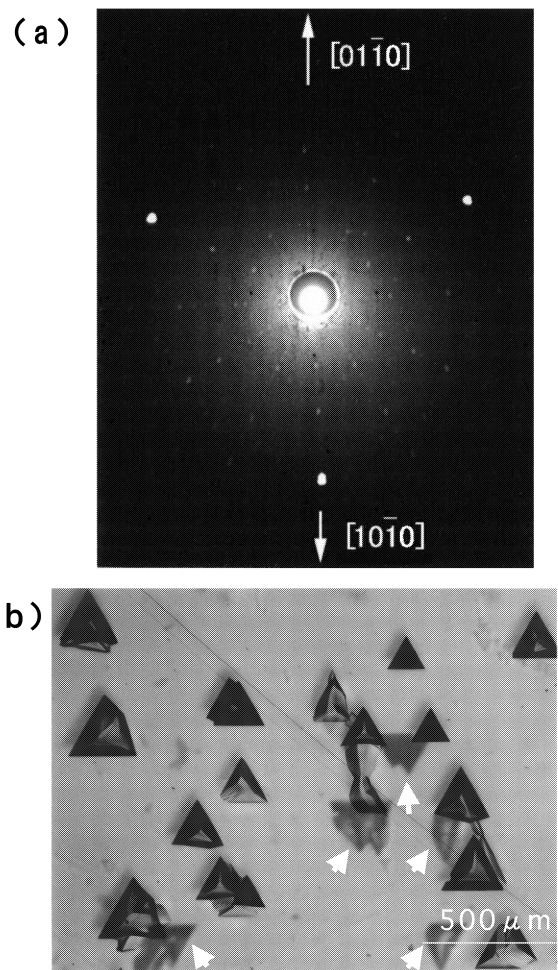


Fig.2 Photographs of (a) X-ray back reflection Laue pattern of a  $[0001]$  sapphire crystal and (b) etch pits observed on  $\{0001\}$  faces of a sapphire crystal.

### 3. 三回対称性の証拠

Fig.1 から明らかのように、サファイアは三回対称性である。それを証明する実例を Fig.2 に示す。Fig.2 (a) はサファイア  $\{0001\}$  面に対して垂直に X 線を入射した X 線背面反射ラウエ法により撮影した回折パターンである。図中のラウエ斑点が三回対称性を示していることが明らかである。この写真中で最も明るい(=大きい)3 つのラウエ斑点は、それぞれ  $[10\bar{1}0]$  に対応している。一方、 $[01\bar{1}0]$  方向には同様のラウエ斑点は観察されない。Fig.2 (b) は、水酸化カリウム溶液でエッチングしたサファイア  $c\{0001\}$  板表面の光学顕微鏡写真である。腐食痕(エッチピット)が特定の結晶面に対応して三角形を示していることがわかる。さらに、表面の腐食痕と裏面の腐食痕(写真中の白矢印で示した腐食痕)とでは三角形の向きが逆転していることも見てとれる。このような身近な例からもサファイアの三回対称性を容易に実感することができる。これは、Fig.1 に示したサファイアの菱面体格子からもイメージできる。

### 4. まとめ

紛らわしい状況が続いているサファイアの結晶面表記を解説した。サファイアの結晶面表記に関する理解は、単結晶材

料の確実な推進に寄与する。この講座が、サファイアあるいは単結晶の研究に携わる方々の助けになれば幸いである。

#### References

- 1) K. Mochizuki, K. Teshima, S. Kawaminami, T. Yonezawa, T. Suzuki, S. Oishi, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **2005**, *12*, 318.
- 2) K. Mochizuki, K. Teshima, S. Kawaminami, T. Yonezawa, T. Suzuki, S. Oishi, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **2006**, *13*, 47.
- 3) S. Oishi, K. Teshima, H. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 4768.
- 4) For example: M. A. Chernysheva, E. P. Kozlovskaya, *Ruby and Sapphire*, Nauka Publisher, Moscow, **1974**, pp. 74-79.
- 5) JCPDS card 46-1212.