錫単結晶の下部組織のX線的研究(第1報)*
成長速度および温度勾配と下部組織との関係

小 山 昌 重**

Masashige Koyama: X-Ray Studies on Substructures in Single Crystals of Tin (1st Report). Relations between Substructures and Speed of Growth and Temperature Gradient. The relation between the impurity substructure (corrugation) and the misorientation substructure

** 京都大学化学研究所

* 1956 年 10 月本会広島大会に発表

(e. g. striation) microscopically observed in single crystals grown from the molten tin along the [110] direction, was investigated by means of X-ray diffraction microscopy. The influence of the speed of growth and the temperature gradient upon the substructures, was also examined. In the specimens grown at low speeds (e. g. 0.05 mm/min), in which no continuous corrugations were observed microscopically, there appeared reticulate subboundaries of irregular shape, but no linear subboundaries. At higher speeds (e. g. 0.3 mm/min), a few linear subboundaries developed from some of the reticulate subboundaries. Further, the linear ones increased in number with higher speed of growth and steeper temperature gradient.

(Received June 4, 1958)

I. 結 言

実在の結晶に X 線をあて得られた回折線の巾を調べると、完全な結晶からの理論値 (数秒) に比べて大きく数分となる。この問題を説明するためモザイク構造 (mosaic structure) が考えられた⁽¹⁾。熔融金属から成長させた単結晶においてもモザイク構造が見られ、その一つは Buerger により線状組織 (lineage structure) と呼ばれた⁽²⁾。その後多くの研究者により検討されたが、単結晶に現われる比較的大きいいろいろの欠陥をモザイク構造も含めて一般に下部組織と総称している。

Chalmers らは錫について詳細な研究を行い、自由表面では無腐蝕状態で識別できる。不純物に基づいて発生すると考えられる下部組織を皺組織 (corrugated structure)⁽³⁾、また適当な腐蝕液で腐蝕してはじめて肉眼的に識別できる。皺に比べて一般に巾の広い下部組織を筋組織 (striated structure)⁽⁴⁾ と呼んだ。さらに皺組織および筋組織と、成長速度、結晶方向、純度、温度勾配との関係が明らかにされた⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。しかしこれらの研究は主として顕微鏡的に観察された結果であり、例えば X 線的方法の如きさらに高感度の立場から、方向差の問題を系統的に検討した研究はあまり見られない。

皺同志の方向差は必ずしも存在しなくてよいと考えられているが、実験的には錫において約 15' の方向差が認められている⁽³⁾。また筋組織は原子空孔の集った円盤状空洞 (disk) から発生した双状転位が、固-液相境界面背後の結晶中を移動し、再配列することによつて現われると考えられた。この場合不純物の多い皺の境界は転位の配列し易い場所となり易いと説明された⁽⁴⁾⁽⁶⁾。しかしさきに著者が行つた顕微鏡観察によると⁽⁵⁾、皺の境界がすべて同程度の方向差を有するとは限らず、方向差の大きい 1 本の筋が数本の皺にまたがつて現われたり、また 1 本の皺が方向差の大きい 1 本の筋に相当する場合も観察され、筋と皺との関係にはなお不明の点が多い。

著者は下部組織の方向差と同時にその形も観察できる利点を有する X 線回折顕微法を用い、錫について温度勾配、成長速度、純度および結晶方向と、下部組織との関係を X 線的に調べ、著者および共同者がすでに行つた顕微鏡観察の結果と比較検討し、筋と皺との関係を明らかにした。本研究においてはまず温度勾配および成長速度との関係を調べた。

II. 実験方法

X 線回折顕微法は Berg⁽⁷⁾により考案され、Barrett⁽⁸⁾によつて応用発展された方法で、わが国においては西山らにより塑性変形の研究に利用されている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。著者も西山らと同じカメラを用いた。X 線源、試料、乾板の配置関係については上から見た状態を Fig. 1 に示す。使用した X 線は主として鉄 K α であるが、銅 K α も併用した (いずれもフィルターは使用しない)。X 線源の見掛けの大きさは

Fig. 1 Schematic diagram of the X-ray apparatus.

0.5×2 mm² で、その長軸の方向を試料の廻転軸と大体平行にしてある。X 線源と試料との距離 d は 300~480 mm (以下断らない限り距離は 300mm とする) したがつて分解能⁽¹⁰⁾は 12~20 μ 、結晶の傾きに対する感度⁽¹⁰⁾は 4~7' である。試料表面上の距離 l と反射像の乾板上の距離 x との関係は次式で与えられる (Fig. 1 参照)⁽⁹⁾。すなわち

$$x/l = \sin(\theta + \beta) / \sin(\alpha + \beta + \theta) \dots\dots\dots (1)$$

以下の写真に示したスケールは、この x/l の値に引伸倍率を掛けただけのものである。なお試料面は原則として [110] 方向へ成長させた楕円柱試料の扁平面 (001) を用いた (以下断らない限り試料面は (001) 面とする)。また反射面は常に Fig. 1 の試料廻転軸に平行な面を選んだ。すなわち鉄 K α のときは (332) 面である。1 $\bar{1}$ 0 面を楕円柱の短径に垂直な扁平試料面とするときは銅 K α を使用し反射面は (6 $\bar{2}$ 0)

(1) C. G. Darwin : Phil. Mag., **43**(1922), 800.

(2) M. J. Buerger : Z. Krist., **80**(1934), 195.

(3) J. W. Rutter, B. Chalmers : Can. J. Phys., **31**(1953), 65.

(4) E. Teghtsoonian, B. Chalmers : Can. J. Phys., **29**(1951), 370.

(5) 高木, 小山, 藤平 : 本誌, **19**(1955), 584; **20**(1956), 266; **21**(1957), 279.

(6) K. F. Hulme : Acta Met., **2**(1954), 810.

(7) W. Berg : Naturwiss., **19**(1931), 391.

(8) C. S. Barrett : Trans. AIME, Metals Div., **161**(1945), 15.

(9) 西山, 山本 : 応用物理, **22**(1953), 218.

(10) 山本, 土居, 西山 : 応用物理, **24**(1955), 368.

(11) 山本, 速水, 西山 : 本誌, **20**(1956), 176.

面, また (110) 面を試料面としたときは鉄 $K\alpha$ を用い反射面は (420) 面とした。

写真乾板は富士プロセス硬質乾板を使用し, 露出は 30 kV, 2.5 mA で 20 min である。

錫の純度⁽⁵⁾は 99.87 %, 99.98 % および 99.995 % である。試料の製作方法を簡単に述べると, 先端を細くした楕円形のガラス管の中に熔融錫を吸い上げ, 凝固後その先端に単結晶の種を装入して下端を封じ, 縦型電気炉の中を一定速度で降下させた。本研究においては試料軸方向が [110] 方向に平行となる如く成長させた。また試料はすべて X 線回折を行う前に電解研磨⁽⁵⁾を行った。

本論文における X 線回折の写真は, すべて試料面に向って見た状態を示し, 特に断らない限り X 線入射方向は写真の右から左である。なお白い部分が X 線の強いところに相当し写真は 10~30 倍に引伸ばして観察した。

III. 実験結果

1. 99.87 % 錫の結果

Photo. 1 は温度勾配 $13^\circ/\text{cm}$, 降下速度 $1\text{ mm}/\text{min}$ で成長させた単結晶の (001) 面の光学顕微鏡写真を示す (成長方向は右から左)。

Photo. 1 Optical micrograph of the side surface (001) of the specimen (99.87 % pure tin) grown at $1\text{ mm}/\text{min}$ and $13^\circ/\text{cm}$.

Photo. 2 X-ray micrograph of the specimen in **Photo. 1**. Fe $K\alpha$, specimen face: (001), reflecting plane: (332).

Photo. 2 はその X 線回折顕微像 (以下顕微像とする) を示す (成長方向は右から左)。反射像 2 が肉眼的に識別できた筋 (**Photo. 1** の矢印) であり, 2~3 本の皺を含むが中央の皺は両側の 2 本と方向が異なるため反射像は現われない。

Photo. 3 (a), (b) は **Photo. 1** の試料の成長方向に垂直な断面 (110) を試料面としたときの顕微像を示す (距離 460 mm, **Photo. 2** に示した試料位置からい

くから離れた場所の断面)。下に現われた反射は (204) 面からの反射が重複したものであるが, 試料側面の像も現われているため立体的な様子がよく判る。なお (420) 面からの反射像の外周が丸いが, これは試料断面を電解研磨したため実際に角がとれているのである。

Photo. 2 における筋 2 が (a) においては現われず, (b) においては現われる。また (b) において 2 の中の 1 本の皺が方位を異にするため, (420) 面からの反射においては現われず (矢印), (204) 面からの反射においては現われる。7, 8 で示したものは, 皺 8 が特に方位を異にするためそれぞれ (a), (b) で反射が逆である。

つぎに個々の皺同志の方向差が明らかに識別できるもの

は **Photo. 2** においても見られる。たとえば皺 3, 4 の如し。この他筋として顕微鏡的に識別できなかった下部組織の境界 (以下亜境界と呼ぶ) が多数現われている (**Photo. 2** の矢印 5, 6 の如し)。

Photo. 3 X-ray micrographs of the cross section (110) vertical to the direction of growth in the specimen of **Photo. 1**. Fe $K\alpha$, specimen face: (110), reflecting plane: (420).

的に識別できる 2 本の筋が見られた単結晶の顕微像を **Photo. 4** に示す (成長方向は左から右)。亜境界の両側の結晶面の傾きが X 線に対して山の関係にあれば反射のないところができて黒線, 谷の関係にあれば反射が重なり合

Photo. 4 X-ray micrograph of another specimen grown at the same condition as that in **Photo. 1**. Fe $K\alpha$, specimen face: (001), reflecting plane: (332).

Photo. 5 Enlarged photograph of (112) Laue spots from the specimen in **Photo. 4**.

つて白線として現われる。なお長隙スリット (大きさ $1.5 \times 5\text{ mm}^2$) を用いた背面反射法 (試料とフィルム間の距離 80 mm) による結果を **Photo. 5** に示す。2 本の筋 1, 2 の方向差が拡大されて現われる。したがって大きい結晶儀を用いてその方向差がわかる (筋 1 の場合約 1°)。すなわち **Photo. 4** の白線の中がそれに相当する。Fig. 1 の関係から試料面上の点と乾板上の反射点との距離 r は

$$r = x \sin \alpha / \sin (\theta + \beta) \quad (2)$$

* 皺の断面に相当する組織は細胞組織 (cell structure) と呼ばれているが, この写真ではその形は不明瞭である。

より求められる。x は乾板の左端から反射像の中心までの距離を測つて出す。したがって既知の方向差の黒線または白線の巾と未知の方向差の巾との比較から、未知の亜境界の方向差が近似的にわかる**。この方法によると Photo. 2 の亜境界 5, 6 は方向差約 $10'$ である。

つぎに温度勾配 $45^\circ/\text{cm}$ 、降下速度 $1\sim 4\text{ mm/min}$ で成長させた単結晶について、降下速度および温度勾配の影響を調べた。 4 mm/min の単結晶の $(1\bar{1}0)$ 面に平行な断面を試料面としたとき、種に近い部分の顕微像を Photo. 6 に示す (銅 $K\alpha$ 、距離 480 mm 、成長方向は右から左)。顕微鏡的に識別できなかった数本の下部組織 (筋) が現われ、 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ による各筋からの反射像の位置が互に左右にずれている。光源の巾を 0.5 mm として反射像の巾の理論値を計算すると試料表面上の巾 $\times \text{光源巾} \times 1/\sin\alpha = \text{乾板上の巾} / \{\sin(\theta + \beta) / \sin(\alpha + \beta + \theta)\}^{(10)}$ であるから、約 1.1 mm となり、これに引伸倍率を掛けた値は実際にえられた写真上

Photo. 6 X-ray micrograph of the specimen (99.87% pure tin) grown at 4 mm/min and $45^\circ/\text{cm}$. $\text{Cu } K\alpha$, specimen face: $(1\bar{1}0)$, reflecting plane: (620) .

の巾のそれより少し小さい。したがって各筋の内部はいくぶん歪んでいる。反射像の形が左上から右下に傾いているが、これは X 線が試料面に対して少し傾いて入射しているためである。筋同志の方向差は、成長方向 (今の場合試料軸) に平行な軸の周りに $15'\sim 90'$ 、これに垂直な軸の周りに $3'$

$\sim 10'$ である。

1 および 2 mm/min で成長させた単結晶について調べたが (写真は省略)、成長方向に発達した亜境界は、温度勾配 $13^\circ/\text{cm}$ の場合に比べて多く、また種に近い部分よりも後から凝固した部分に多いことがわかった。

2. 99.98% および 99.995% 錫の結果

さらに純度および降下速度と下部組織との関係を調べ

Photo. 7 Optical micrograph of the side surface (001) of the specimen (99.93% pure tin) grown at 0.3 mm/min and $45^\circ/\text{cm}$.

た。Photo. 7 は純度 99.98%，温度勾配 $45^\circ/\text{cm}$ 、降下速度 0.3 mm/min で成長させた単結晶の (001) 面の光学顕微鏡写真を示す (右端は種との接合部)。横に走る細い筋は皺の境界である。また成長方向に垂直な筋はすでに報告した帯状組織である⁽¹²⁾。4 本の短い斜の筋はけがき疵である。

Photo. 8 はその顕微像で、試料全面の状態を見るため α を変えて撮影した一連の顕微像を接ぎ合わせたものである。横に走る 3 本の亜境界の中、中央のものはすでに種に存在していた亜境界である。上部の亜境界 (矢印) は新に発生したもので、不規則な形の亜境界からしだいに発達し、成長の進行とともに方向差を増大する。なお Photo. 7 に見られた皺の境界や、帯状組織に対応する下部組織は X 線的には現われない。また反射像がかなり乱れているが、

Photo. 8 X-ray micrograph of the specimen in Photo. 7. In this case, a series of reflected images taken by changing α were jointed together, $\text{Fe } K\alpha$, specimen face: (001), reflecting plane: (332) .

Photo. 9 Optical micrograph of the side surface (001) of the specimen (99.995% pure tin) grown from the bicrystal seed at 0.05 mm/min and $45^\circ/\text{cm}$.

これは内部歪の存在を示す。

Photo. 9 は方向差約 1.5° の 2 結晶よりなる種から、温度勾配 $45^\circ/\text{cm}$ 、降下速度 0.05 mm/min で成長させた試料の (001) 面を示す (成長方向は右から左、矢印は境界)。Photo. 10

Photo. 10 X-ray micrograph obtained when X-rays were projected from right to left in Photo. 9. $\text{Fe } K\alpha$, specimen face: (001), reflecting plane: (332) .

は成長方向に平行に X 線を入射させた場合の結果を示す。中央に見られる太い筋は結晶境界に対応する。成長方向に走る亜境界は見られないが、不規則な形をした装置の感度以下の下部組織が見られる。しかし帯状組織

** 著者の使用した試料は楕円柱である。したがって r は試料面の中央に比べて両側が大となるため、方向差が等しい場合においても両側にある亜境界からの巾は拡大されて現われる。

に関連した下部組織は確認されなかつた。

なお純度と下部組織の関係については具体的な結果がえられなかつた。

IV. 考 察

融体から成長させた結晶に存在する転位の起源に関しては、凝固時に発生する原子空孔の集積してできた disk から転位輪が発生するという機構が提唱されている⁽⁴⁾。

さて、転位がいかなる機構によつて発生されるにせよ、結晶を低速度で成長させた場合は転位の発生が少く、また融点直下の高温にかなり長時間焼鈍されることになるから、転位は安定な配列をとり易く、比較的大きい網目状の亜境界が形成されると考えられる (Photo. 10)。速度がやや増大すると (Photo. 8)、転位の発生も増大し、また焼鈍時間も減少するから網目状の下部組織は形も小さく、方向差も小さいと考えられ、顕微像には網目状はあまり明らかでない。内部歪が大きく顕微像が乱れている。この範囲の速度においては、網目状の亜境界からしだいに発達した線状下部組織がわずかに現われる。したがつて網目状の亜境界のあるものは方向差が増大すると、固-液相境界面にまで進出し、成長が進むとともに線状の亜境界として継続されるものとする。この場合この亜境界は結晶内に比べて不安定であるから、液相に向つて凹となり不純物が集り易く、皺が発生する条件下においては皺の境界ともなる。さらに速度が増大すると皺の境界には不純物が増大し、また融点直下の焼鈍時間が減少するから網目状の亜境界の形成

は困難となり、皺の境界に沿つた線状の亜境界が発達し、その方向差の大きいものは筋として肉眼的に観察される。

ここで注目される点は顕微鏡的に観察される皺の境界がかならずしも X 線的に線状亜境界として認められないことである。

なお結晶の成長中、亜境界にそつて新たに皺が発生する場合に亜境界の方向差が増大することが考えられるが、その実例は第 3 報に示す。

温度勾配が増大すると高温の焼鈍時間が減少する。また不均一冷却を起し易いため熱歪が増大し転位の増加が考えられる。したがつて線状下部組織が発達することは十分想像できる。完全な結晶を作るためには、不均一冷却をできるだけ少なくすることが必要である。

転位の発生ならびに X 線的に現われる下部組織と純度との関係が問題であるが、本研究においては純度との具体的な関係がえられなかつた。この問題に関しては帯熔融精製した高純度錫について調べた結果を次報に報告する。また結晶方向と下部組織との関係は第 3 報に述べる。なお溶質濃度が急変している带状組織は、X 線回折顕微法によつてはなんら変化が認められなかつた。そこでうすい彎曲水晶片の透過型単色器を用いて $1'$ 以下の感度のもとにさらに詳細な検討を加えたが、その結果は別に報告する。

おわりに終始御懇篤なる御指導をいただいた高木秀夫教授に深謝します。また X 線回折顕微装置に関して大変御世話になつた大阪大学西山善次教授に感謝します。なお本研究は文部省科学研究費によつて行われた。