透過型単色器による錫単結晶下部組織のX線的研究*

小 山 昌 重**

Masashige Koyama: Study on Substructures of Tin by Using the Transmission Type Bent-Quartz Monochromater (X-Ray Studies on Substructures in Single Crystals of Tin, 4th Report). Investigation on substructures in single crystals grown from molten tin was carried out by a very thin bent-quartz monochromater of the transmission type. Some of the streaks of the banding structure, which had been found microscopically, were also observed as defects by this technique in the specimens grown at slow speeds by using zone-refined high-purity tin. The X-ray reflection line from the portion of the specimen which solidified at the later stage was the sharpest and the most linear in

** 京都大学化学研究所

* 錫単結晶の下部組織のX線的研究(第4報)

shape and the one from the portion which solidified at the earlier stage was broader than the others and broken at several points. The narrowest width of the reflection lines from the specimen with the growing speed of 0.05mm/min and the temperature gradient of 13/cm was about 30 sec of arc. The width of the reflection line broadened with increasing speed of growth.

(Received May 24, 1961)

I. 緒 言

熔融錫から成長させた単結晶に現われる下部組織と単結晶の製作条件との関係をX線回折顕微法によつて調べた結果を前報⁽¹⁾に報告した。しかし比較のおそい速度で成長させた高純度単結晶に不連続的に現われる不純物下部組織(皺組織)の亜境界は、X線回折顕微像においては識別できなかったが、これは装置の感度と関係すると考えられる。また低純度錫を用い、比較的速い速度で成長させた単結晶に連続的に現われる皺組織の亜境界は、かならずしもX線回折顕微像においては識別されなかった。そこで本研究においてはうすい彎曲水晶片を用いた透過型単色器を用い、高感度のもとにこれらの問題をさらに詳細に検討し、あわせて結晶の完全性を調べた。

II. 実 験 方 法

Lambotら⁽²⁾は結晶の格子彎曲の微細構造を調べるため反射型的水晶片単色器を考案し、加藤⁽³⁾はさらにすぐれた透過型の単色器を製作した。本研究ではこの透過型単色器を使用した。装置の配列をFig.1に示す。透過型単色器においては反射型単色器に較べて縦方向の感度(分解能)が非常に大きいことが特色である。Fig.2に示す装置の分解

Fig.1 Schematic diagram of X-ray apparatus.
(A) Projection on horizontal plane.
(B) Projection on vertical plane.
 $Z=18\text{cm}$, $R=10\text{cm}$, $L=30\text{cm}$, $H=9.4\text{mm}$,
 $a=50\mu$, $b=30\eta$.

Fig.2 Resolving power and sensitivity of apparatus.

能および感度は次の条件による。すなわちX線は銅 $K\alpha_1$, 試料の反射面は(112)面, 試料とフィルム間の距離 30cm, フィルムの粒子の大きさ 5μ とした結果である。また垂直軸および水平軸のまわりの方位差 $\Delta\theta_v$ および $\Delta\theta_h$ はそれぞれ

$$\Delta\theta_v = 1/M \times \Delta X / L,$$

$$\Delta\theta_h = 1/M \times \Delta Y / 2L \sin \theta$$

であらわされる。ここに θ はブラッグ角, ΔX , ΔY はそれぞれ引伸写真における反射象の水平方向および垂直方向へのずれ, M は引伸倍率を表わす。

Photo.1 は集束されたX線束の大きさを示す(銅 $K\alpha_1$, $K\alpha_2$)。解析した試料はすべてX線照射の前に電解研磨した。なお露出条件は 35 kV, 4 mA, 0.5~1.5 hr である。

III. 実 験 結 果 お よ び 考 察

1. [110] 方向に成長させた試料

比較的低純度試料を高速度で成長させた場合、一般に顕微鏡的に皺組織が観察されるが、それらの亜境界はX線回折顕微像ではかならずしも識別できなかった。そこで前述の高感度の単色器によつて皺組織をさらに詳細に調べた。

Photo.2† は純度 99.87%, 温度勾配 $13^\circ/\text{cm}$, 速度 1mm/min で成長させた試料(第1報 Photo.1)について、X線束の長軸方向を試料軸に垂直にした場合の(112)反射象を示す。なお一連の反射象は試料を成長方向に 0.6 mm および 2.4 mm 移動させて露出した結果である(以下に示す写真はすべて試料面に向つて見た状態を示す)。試料の断面が楕円形であり、したがつて試料側面が平面でないため、反射象の上下はともに彎曲する。方位差が比較的大きい亜境界 a は第1報 Photo.2 において識別された亜境界 b に相当する(第1報 Photo.2b と試料の向が逆である)。b で示した領域は相隣り合つた部分の方位がかなり異なるため反射X線がこなかったところで、第1報 Photo.2 の筋 2 に相当する。また顕微像においては識別できなかった個々の皺同志の境界が明らかに認められる。すなわち 1~4 など示した反射は、それぞれ相隣り合つた皺からの反射で

† 銅 $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ の反射が分離して現われている。

- (1) 小山: 錫単結晶の下部組織のX線研究(第1報); 本誌, 22(1958), 544; 同(第2報), 本誌, 23(1959), 60; 同(第3報), 本誌, 23(1959), 64.
- (2) H.Lambot, L. Vassmillet and J. Dejae: Acta Met., 1(1953), 711.
- (3) 加藤: Acta Met., 5(1957), 237.

ある。また皺6および7は途中から新たに発生した皺である。皺同志の亜境界の方位差および回転軸はまちまちであ

Photo.2 (112) Reflection patterns obtained when X-rays were projected vertically to the direction of growth [110] of the specimen of 99.87% pure tin which was grown at 1 mm/min and 13°/cm.

る。たとえば左端の写真において、皺1から皺5までの間の12箇の亜境界c~nについて、 $K\alpha_1$ の反射から算出した $\Delta\theta_v$ および $\Delta\theta_h$ の値をTable 1に示す。

Table 1 $\Delta\theta_v$ and $\Delta\theta_h$ between some neighboring corugations.

	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n
$\Delta\theta_v$	-0.6'	—	+0.8'	+1.1'	—	+1.6'	—	-1.9'	-3.6'	-2.2'	-5.6'	+12.5'
$\Delta\theta_h$	-1.9'	-2.4'	-5.1'	-4.8'	—	+0.8'	—	-2.7'	-1.6'	-4.1'	+0.8'	+0.8'

Photo.2 から、比較的高速度で成長させた単結晶に連続的に現われる皺はすべて互に方位を異にし、しかも成長とともに方位差が変動していることがわかる。皺同志の方位差が成因は十分には明らかでないが、皺組織の断面に相当する細胞組織の各細胞の中心部は結晶の成長過程において液相中に突出しており、融点直下の高温にあるため機械的に不安定であることがその原因の一つとして考えられている。なお皺からの反射像が一部乱れているが、これは皺の内部がわずかに歪んでいることを示している。

高純度、低速度で成長させた試料においては不連続な皺組織が顕微鏡的に観察されるが、X線回折顕微像においては線状下部組織は現われず、不規則な形の網目状下部組織のみが不明瞭ながら現われることはすでに報告した。今回はさらに不連続に現われる皺組織を高感度のもとに検討した。

Photo.3(a)は帯熔融精製した錫を用い、温度勾配45°/cm、速度0.8 mm/minで成長させた単結晶の試料側面(001)の顕微鏡組織を示す(第2報Photo.6はその回折顕微像)。横方向に走る多数の線は不連続に発生した皺の境界である。Photo.3(b)††はX線束の長軸方向が(a)の試料軸

†† $K\alpha_2$ のみの反射を示す。

に垂直になるようにX線を投射したときの(112)反射像を示す(試料とフィルム間の距離20 cm)。1, 2で示した亜境

Photo.3 (a): Optical micrograph of the side surface (001) of the specimen of zone-refined tin which was grown at 0.8mm/min and 45°/cm in parallel to [110]. (b) and (c): (112) reflection patterns from the surface of specimen in (a).

界が(a)において種から成長した亜境界1,2に対応する。(第2報Photo.6と試料の向きが逆であるから亜境界1,2の配列がPhoto.6と逆である)。Photo.3(c)††は(a)にお

ける矢印の位置から右へ0.6 mmの間隔で試料を移動させて撮影した一連の反射像の一部分を示す(試料フィルム間の距離を30 cmに増大して(b)の上部に現われた反射像に対応するもののみを示した)。不連続に発達した皺の境界に対応する欠陥は見られない。したがって不連続皺組織は小角度線状亜境界の発生には無関係と考えられる。なおたとえば矢印で示した亜境界などは、前報に報告したX線回折顕微像に識別された不規則な網目状下部組織の亜境界に相当する($\Delta\theta_v$, $\Delta\theta_h$ はそれぞれ約1.5'および6'である)。高純度、超低速度で成長させ、顕微鏡的に観察できる鮮鋭な帯状組織の発達した試料のX線回折顕微像においては、下部組織はほとんど見られなかつた。そこで帯熔融精製した錫を用い、温度勾配45°/cm、速度0.05 mm/minで成長させた単結晶についてさらに検討した。

Photo.4(a)は前述の試料の側面(001)の顕微鏡組織を示す(第2報Photo.8と同じ)。横に走る一群の筋が帯状組織である。試料表面が平滑な平面の場合の試料面上のX線束の大きさを写真の左端に示す。顕微鏡写真とX線写真との対応を容易にするため、試料表面に糸を張った。X線写真において矢印で示す位置が糸の位置である。

Photo.4 (b), (c) は試料の種に近い部分および試料中間

部において (a) の下に矢印で示した位置および右へ 1.8 mm 離れた位置からの反射像を示す (糸の位置はそれぞれ

ルマニウムにおいて認められたように⁽⁴⁾, 錫と不純物との原子半径の差による歪を解放するため転位の発生が考えられる。带状組織のすべてに反射像の欠陥が伴っていないことから、反射像において識別できる欠陥の発生に対する濃度変化の限界が考えられ、このことは带状組織の各筋における凝固条件が異なっていることが容易に想像されることからうなずける。

最初に凝固した部分が下部組織も多く結晶が不完全である。この現象は投射X線束の長軸方向を試料の成長方向に垂直にした場合においても認められる。Photo.5(a)↑は種に近い部分について0.6 mm 離れた2ヶ所の位置における反射像を示す。またPhoto.5(b)↑(試料とフィルム間の距離 20 cm) は最後に凝固した場所に近いところからの反射像である。不連続的に現われる皺組織の垂境界においても反射像に不連続の欠陥は見られず、(a)に較べて反射像は非常に鮮鋭である。種に近い部分に見られる歪の模様は非常に複雑で十分解析できなかつた。しかし種に近い部分は試料の寸法が変化しており、熱歪の発生が大きいと考えられる。

Photo.4 (a), Optical micrograph of the side surface (001) of the specimen zone-refined tin which was grown at 0.05mm/min and 13°/cm in parallel to[110](b), (c), and (d), $\{1\bar{1}2\}$ reflection patterns from the surface of specimen in (a).

1,2). (b)においては多くの欠陥(下部組織)が見られ、しかも結晶格子が周期的にわずかに彎曲している。しかし(c)においては反射像はかなり鮮鋭で結晶は完全度が高いことを示す(下方は種の方角)。 (c)における $K\alpha_1$ による反射像の欠陥A~Gの方位差をTable 2に示す。これらの欠陥A~Gの位置は带状の横に走る筋のところに当るが、この筋のすべてに反射像の欠陥が現われているとは限らない。なおAなどは1.8 mmの間隔をおいても同じ位置に現われていることから、これら結晶の欠陥と鮮鋭は带状組織の形成との関連性が考えられる。

Table 2 $\Delta\theta_v$ and $\Delta\theta_h$ in banding structure.

	A	B	C	D	E	F	G
$\Delta\theta_v$	+45''	—	—	$\times 75''$	—	+80''	—
$\Delta\theta_h$	-35''	—	+20''	-55''	—	-20''	—

Photo.4(d)↑は最後に凝固した部分に近い場所からの反射像を示す(糸の位置(a)には現われていない。なお成長方向が(b), (c)と逆である。すなわち反射像の下端が種から遠い部分である)。H~Kで示したとき不明瞭な欠陥がわずかに見られるが、反射像は(c)に較べてはるかに完全である。なお(c)のAのごとき欠陥は認められない。Aのような反射像の欠陥の現われる原因としては、带状組織の筋においては不純物濃度が急変しており、珪素を含んだゲ

Photo.5 $\{1\bar{1}2\}$ reflection patterns obtained when X-rays were projected vertically to the direction of growth of the specimen in Photo.4(a). (a) and (b): reflection patterns from the portions which froze first and last respectively.

2. $[100]$ 方向に成長させた試料

$[100]$ 方向に成長させた場合は、低速度においては顕微鏡的に観察される皺の方向は試料軸方向に平行であるが、速度の増大とともに次第に $\langle 110 \rangle$ 方向へと傾くこと、また方位差が比較的大きく、顕微鏡に観察される線状下部組織の方向も皺組織の方向に平行であることはすでに報告した。今回はこの試料軸方向に対してななめに発達した皺組

(4) A. J. Goss and S. W. Kessler: J. Metals, **3** (1951), 1156.

織および高速度で発生する樹枝状組織についてさらに詳細に検討した。

Photo. 6† は純度 99.98%, 温度勾配 $13^{\circ}/\text{cm}$, 速度 2.8 mm/min で成長させた単結晶 (第 3 報 Photo. 8) の側面の

Photo. 6 (013) reflection pattern from the specimen of 99.98% pure tin which was grown at 2.8 mm/min and $13^{\circ}/\text{cm}$ in parallel to $[100]$.

Photo. 7 (013) reflection pattern from the specimen of 99.98% pure tin which was grown at 10 mm/min and $13^{\circ}/\text{cm}$ in parallel to $[100]$.

種に近い部分において, X 線束の長軸方向を試料軸方向に平行にして X 線を投射させた場合の (013) 反射像を示す (成長方向は写真の下から上). 矢印で示した如き亜境界 ($K\alpha_1$ 反射による $4\theta_0$ および $4\theta_h$ はそれぞれ約 $5'$ および

$10'$) は X 線回折顕微像に認められた比較的大きい亜境界に相当する. なお反射像が点々と分裂しているが, これらは個々の皺に対応するものと考えられる. なお本試料においても Photo. 4 で認められたと同じく, 最初に凝固した部分の結晶が最も不完全である.

Photo. 7† は純度 99.98%, 温度勾配 $13^{\circ}/\text{cm}$, 速度 $5 \sim 10 \text{ mm/min}$ で成長させた樹枝状組織の発生した試料 (第 3 報 Photo. 10) 側面の種に近い部分において, Photo. 6 における同じ要領で X 線を投射した場合の (013) 反射像を示す (成長方向は写真の下から上). X 線回折顕微像においては樹枝状晶の境界の方位差は決定できなかった. Photo. 7 に見られる反射像の分裂および重複は, 樹枝状晶およびその副枝同志の間の方位差を示すと考えられるが, 顕微鏡組織に見られる樹枝状晶の模様は非常に複雑であり, 個々の対応は困難である.

3. 反射像の巾

試料はすべて断面が楕円形のガラス管を用いて製作しているため, 試料表面は平滑ではあるが平面でない. そこで試料側面の同一位置について, できるだけ同一条件のもとにフィルムと試料間の距離をかえて 2 回撮影し, えられた反射像の巾の差から, 反射像の中の近似的な比較を行なった. この方法によると Photo. 4 の試料においては, 最後に凝固した部分からの反射像の巾がもつとも狭い. また高純度, 低速度で成長させた試料からの反射像の巾は低純度, 高速度で成長させた試料からの反射像の巾に較べて非常に狭い. たとえば Photo. 7 と Photo. 4(d) について反射像の巾を比較すると, 前者の巾は後者の巾の約 2.5 倍である. なお Photo. 4(d) の試料からの反射像の巾は一番せまいところで約 $30''$ である.

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. また透過型単色器の装置に関して大変御世話になった名古屋大学の加藤範夫教授に感謝します. なお本研究費の一部は文部省科学研究費によつた.