融液より成長する銅単結晶の筋境界形成過程について

井 上 哲 夫* 渡 辺 慈 朗**
三 浦 恒 雄* 山 本 美 喜 雄*

Tetsuo Inoue, Jirô Watanabé, Tsuneo Miura and Mikio Yamamoto : Formation Process of Striation Boundaries of Copper Single Crystals Grown from the Melt. Cu (99.999%) single crystals were grown at a rate of 1mm/min by the horizontal zone melting technique, and the effects of the growth direction, the dislocation density of the seed crystal and the axial temperature gradient on the formation process of the dislocation subboundaries, particularly the striation boundaries, were examined by the observation of the dislocations by the etch pit method.

The results were as follows. The [110] single crystals showed the most remarkable tendency to develop the striations, but the [111] and [100] single crystals were difficult to develop them under normal growth conditions. In the crystal grown under the low axial temperature gradient (20°C/cm), with the low dislocation density seed whose dislocation distribution was homogeneous, the fine network of the subboundaries developed, but the striations did not. On the other hand, in the crystal grown under the same gradient with the seed which contained a fine network of the subboundaries, the striations developed. However, in the high axial temperature gradient (70°C/cm), the striations did not develop, although it was grown with the same seed which developed the striations after growth of one centimeter under a low axial temperature gradient.

From the observations of the change of the arrangement of the dislocations and subboundaries along the growth direction of these crystals, it was considered that the striations were formed by the coalescence of the small angle tilted boundaries which were arranged in parallel and closely.

(Received November 9, 1971)

I. 緒 言

一般に融液から成長した金属単結晶中には、多くの不完全構造が形成されている。例えば、転位およびその配列よりなる転位亜境界や、不純物の集積よりなる不純物亜境界(セル組織など)などがその主なものである。転位亜境界の内特に成長初期にいくらかの潜伏距離を経た後、結晶成長とともに、成長軸に沿ってほぼ平行に発達する亜境界は、Teghtsoonianら⁽¹⁾により筋組織(Striated structure)と名付けられた。筋組織にはこれまで実験的にいくつかの特徴が見出されている。すなわち

(1) 筋は結晶の成長速度が緩やかなときには熱流(成長方向)に平行に発達するが、成長速度がはやくなると、結晶の成長容易軸に平行になるうとする傾向をもつ^{(1)~(3)}。

(2) 筋の密度は、成長速度の増加とともに増大する^{(1)~(4)}。

(3) 筋の方位差は $\frac{1}{4}$ ~数°の範囲にわたり、各筋の方位

は成長軸のまわりの回転関係にあり⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁵⁾大部分刃状転位の配列からなると考えられるが、捩れ成分もいくらかある⁽⁶⁾。

(4) 筋の方位差は成長速度がゆるやかな程大きい⁽¹⁾、逆の事実も報告されている⁽³⁾。

(5) 不純な金属では成長軸にほぼ平行に走る規則的な形状の筋組織が発生するが、高純度のもものでは筋境界がwavyでかつ不連続になる⁽³⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾。極端に純粋および不純な場合には筋組織を含まない⁽⁹⁾。

(6) 不純物の種類によって筋の密度が変化する⁽³⁾。

(7) 筋形成には一般に潜伏期間があるが⁽¹⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾成長開始と同時に形成される場合もある⁽⁵⁾。後者では小傾角境界の吸収によって筋の方位差をますが、前者では、境界を吸収せずに角度をますらしい⁽⁵⁾。

(8) 焼鈍すると、ふつうの小傾角境界は分散ないし消滅するが筋組織は焼鈍前と変わらない⁽¹⁾⁽⁴⁾。

(9) 筋組織を含まない結晶を得るには、試料軸に対して

* 東北大学金属材料研究所(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

** 秋田大学鉱山学部(Mining College, Akita University, Akita)

(1) E. Teghtsoonian and B. Chalmers : Can. J. Phys., **29**(1951), 370; **30**(1952), 388.

(2) 高木, 小山, 藤平 : 金属学会誌, **21**(1957), 279.

(3) J. J. McGrath and G. B. Craig : Can. J. Phys., **40**(1962), 850.

(4) P. E. Doherty and R. S. Davis : Trans. Met. Soc. AIME, **221**(1961), 737.

(5) 高木, 小山, 藤平 : 金属学会誌, **19**(1955), 584.

(6) P. E. Doherty and B. Chalmers : Trans. Met. Soc. AIME, **224**(1962), 1124.

(7) H. A. Atwater and B. Chalmers : Can. J. Phys., **35**(1957), 208.

(8) J. W. Rutter and K. T. Aust : Acta Met., **6**(1958), 375.

(9) W. A. Tiller : Physical Metallurgy, Ed. by W. Cahn, North-Holland Pub. Comp. Amsterdam, (1965), 422.

固液界面を傾けて成長させる方法⁽¹⁰⁾や種結晶と金属とを点接触させてから坩堝に金属が固着しないようにして成長させる方法⁽¹¹⁾,あるいは,結晶成長後ある温度範囲をすみやかに冷却する方法⁽¹²⁾が有効である。

これらの実験事実,筋境界は方位差数°以下の安定なそしてほぼ刃状転位からなる転位亜境界であって,その形成には結晶の成長速度,その後の冷却速度,熱流方向,溶質原子の種類と量および坩堝からの拘束などが強く影響することを示している。

このような筋組織の形成は,結晶成長時における転位の生成とその後におけるそれらの再配列の過程に関係するが,それについては次のような機構が考えられている。

(1) 過飽和空孔の凝集,圧壊によって生じた転位が空孔の吸収その他によって固液界面に到達し,異符号転位の消滅とポリゴニゼーションによって再配列して安定な刃状転位境界からなる筋を構成する(空孔圧壊説)⁽¹⁾⁽⁴⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

(2) 固液界面によって捕獲された不純物微粒子のまわりの mismatch や歪によって生じた転位が結晶に継承されて亜境界をつくり,その方位差の増大による捕獲能力の増大によって亜境界の方位差が大きくなると同時に転位間の相互作用によって筋を構成する(不純物粒子捕獲説)⁽¹⁵⁾。

(3) 液相固有の格子欠陥をそのまま引き継いだ高転位密度結晶が冷却されるとき回復,すなわち転位の合体消滅とポリゴン化の過程において,ある温度(筋形成温度)で適当な数の過剰な同符号転位が存在すると,筋が形成される(回復説)⁽¹⁶⁾。

(4) 坩堝からの拘束など応力の作用によって生じた転位の再配列が筋を構成する(応力説)⁽¹¹⁾。

このうち空孔圧壊説は理論的に否定されており⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾,またその他の機構もいくつかの実験事実を定性的に説明できるが,その機構が働くという実験的な確証は得られておらず,現在筋形成の機構には定説がない状態にある。

今回,我々は横型帯溶融法により高純度銅結晶を成長させ,その筋形成と(1)成長方位,(2)種結晶の転位密度および(3)温度勾配との関係を,エッチピット法による転位の観察技術を用いて調べ,二,三の興味ある事実を見出したので報告する。なお,上記の3因子の筋形成におよぼす効果についてはこれまでほとんど調べられていない。

II. 初材料,装置ならびに実験方法

1. 初材料

三菱電解銅(純度 99.999%)を硝酸で洗滌した後,過硫酸アンモニウム 20% 水溶液で洗滌し,その後水道水で十分水洗いをした後,蒸留水でさらに水洗いをし,メチルアルコールに浸した後,きれいな濾紙上でドライヤーにて乾燥させ,結晶育成の材料にした。

2. 結晶育成法

結晶育成のために用いた装置の配置は Fig. 1 の如くである。すなわち,高周波加熱式横型帯溶融炉を用い,高純度黒鉛ボート(内容積:幅 1.5 cm × 高さ 1 cm × 長さ 18 cm)の中に所要の種結晶(長さ 3~4 cm)とボートの内容積の形状に溶製したインゴットとを入れ,純化したアルゴン雰囲気中で種結晶の端部~3 mm をとくしてインゴットと溶接

Fig. 1 Arrangement of a zone melter used for growing copper crystals and its axial temperature distribution

した後,ボートを 1 mm/min の速度で移動させることにより溶融帯を移動させて結晶化した。結晶化に際しては,黒鉛ボートの底部に貫通した穴の中に石英管で保護した Pt-PtRh 熱電対をいれ,P1D方式により,固液界面の温度を一定(精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$)に保持した。

また,成長方向の温度勾配をかえるためには, Fig. 1 のようにアフターヒーターを用いた場合と,それを用いない場合とについて結晶の育成を試みた。ボートの底部の孔において測定された温度分布は Fig. 1 の下方の図に示す如くであって,成長界面近傍に対応する位置における温度勾配は,アフターヒーターを用いたときには $20^\circ\text{C}/\text{cm}$,それを用いないときには $70^\circ\text{C}/\text{cm}$ で,しかもその値は成長界面が移動してもほとんど変わらない。

なお,種結晶は酸切断機⁽¹⁹⁾によって無歪的に切り出した。

- (10) K. T. Aust and B. Chalmers : Can. J. Phys., **36** (1958), 977.
- (11) 前田 : 第 10 回人工鉱物討論会講演要旨集, (1965), 30.
- (12) G. R. Blackwell and I. A. Bucklow : Proc. Intern. Conf. on Crystal Growth, Boston, 20-24 June (1966), Supplement to the Journal of Physics and Chemistry of Solid., (1967), 115.
- (13) B. Chalmers : J. Metals, **6** (1954), 519.
- (14) F. C. Frank : Deformation and Flow of Solids, IUTAM Colloquim, Madrid, (1955), 73.
- (15) D. A. Jaffrey and G. A. Chadwick : Phil. Mag., **18** (1968), 573.

- (16) 黒田, 大川 : 第 2 回結晶成長国内会議講演予稿集, (1970), 42.
- (17) G. Shoenck and W. A. Tiller : Phil. Mag., **5** (1960), 43.
- (18) K. A. Jackson : Phil. Mag., **7** (1962), 117.
- (19) M. Yamamoto and J. Watanabe : Sci. Rep. RITU, **A 8** (1956), 230.

3. 筋組織の観察法

上述のようにして、種々の条件の下で育成した Cu 単結晶の筋組織の有無および発達の様相は、まず過硫酸アンモニアの 20 wt% 水溶液によって腐食したのち、肉眼で観察することによって調べた。

また、筋組織の微細構造は成長方向に沿って適当な間隔で切りだされた (111) 面の転位食凹を光学顕微鏡によって観察することによって調べた。そのためには切断すべき (111) 面を光像法⁽²⁰⁾によって決定した後無歪切断を行ない、さらに塩化第 2 銅の塩酸飽和溶液を浸した研磨布上を軽くこすることによって化学的研磨した。そして、60 wt% 磷酸浴中で電解研磨(電圧: 2 V)して平滑にし、十分に水洗いしてから conc HBr 30 cc + FeCl₃·H₂O 50 g + conc HCl 80 cc + H₂O 103 cc によって 10 秒間腐食⁽²¹⁾することによって転位食凹を現わし、検鏡した。この場合、断面全体にわたる構造は各部分の写真(6×7 倍)を貼りあわせることによって調べた。

また、筋境界の方位差は背面反射ラウエ法によって決定した。

III. 実験結果

1. 筋組織の巨視的形態の成長方位依存性

まず、引上法によって育成した筋組織を含まない [100], [110] および [111] 方位の丸棒結晶から結晶板 (0.5~1×1.5×3~4 cm) を切り出して種とし、低温度勾配 (20°C/cm) の下でこれらの 3 方向を成長軸とする結晶を育成し、筋の巨視的形態を調べた。その結果、[110] 結晶では、Fig. 2(a) のスケッチに示すように、wavy ではあるがほぼ成長方向に沿う連続した筋組織が現われた。これに対して、[111] および [100] 結晶においては種結晶に机上で軽くたく程度 of 損傷を与えた場合にのみ、Fig. 2(b) および (c) に示すような連続性に乏しい wavy な筋組織が生じ、損傷を与えない

Fig. 2 Change of the striation pattern depending on the growth direction. No patterns are observed on [111] and [100] crystals inoculated with undamaged seed crystals (a) [110] crystal, with an undamaged seed, (b) [111] crystal, with a lightly damaged seed, (c) [100] crystal, with a lightly damaged seed

場合には筋は全く現われなかった。背面反射ラウエ法で調べた結果、筋の方位差は $0.5^\circ \sim 2^\circ$ であることがわかった。なお、背面反射ラウエ斑点は、一つの結晶軸のまわりの分裂を示し、この境界は tilt の性質をもつものと考えられる。このような wavy な筋は高純度金属に特有のものであるが⁽³⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾、その形成は結晶方位に依存し、[110] 結晶では発生し易いのに対して [111] および [100] 結晶でも、種結晶に軽い損傷を与えると筋が現われるという事実は、その形成は種結晶の転位密度ないし分布に依存することを示している。そこで、つぎに [111] 結晶について、種結晶の転位分布の効果を調べた。なお、後述 III から明らかなように、[111] 結晶においては高転位密度の種結晶を用いると筋が発生する場合があるが、上述の場合に用いられた [111] および [100] 方位の種結晶では、たまたま転位密度が低かったために筋が発生しなかったものと考えられる。

2. 種結晶の転位密度の効果

転位分布を異にする 2 種類の [111] 方位の種結晶を用いてアフターヒーターを用いた低温度勾配 (20°C/cm) の下で単結晶を育成し、成長方向に垂直な (111) 断面の転位食凹を観察することによって、それらの筋形成の様相を調べた。

亜境界を含まない低転位密度の種結晶から成長させた結晶 I における観察断面とその転位分布を Photo. 1 に示した。すなわち、接合端から 2.0 mm はなれた種結晶中の断面 Photo. 1(a) では、密度 $\sim 3 \times 10^4/\text{cm}^2$ の転位が全断面にわたってほぼ均一に分布し、二、三の亜境界が形成されているにすぎないが、接合端からわずか 0.5 mm 成長結晶内に入った位置 (Photo. 1(b)) では、結晶の上部から下部にむかって(あるいは逆に)走行する 10 数本の連続した長い亜境界が形成されて、結晶は縦に細長い副結晶粒に分割される。さらに、接合端から 1.3 mm (Photo. 1(c)), 2.3 mm (Photo. 1(d)), 3.5 mm (Photo. 1(e)) と成長が進むに従って副結晶粒内に亜境界が次から次へと新しく発達し、38.5 mm の位置 (Photo. 1(f)) に達すると、結晶は微細なそしてほぼ均一な大きさの副結晶粒によって構成されるようになる。この構造は結晶がさらに成長してもほとんど変わらなかった。このように、結晶 I では種結晶の接合部近傍から顕著な亜境界形成がみられたが、しかし筋組織は全然みとめられなかった。

また、結晶 I における成長方向に沿う副結晶粒内の転位密度の変化を示すと Fig. 3 のごとくである。すなわち、転位密度は結晶の成長開始と同時に種結晶における $\sim 3 \times 10^4/\text{cm}^2$ から $\sim 1 \times 10^5/\text{cm}^2$ に増大し、以後ほぼ一定のままであるが、この間において亜境界が著しく増大していることを考えると、この場合には、種結晶から継承された転位の再配列だけでは亜境界の形成は説明できず、なんらかの原因によって転位が新たに生みだされ、そしてそれがある臨界値をこえると亜境界がつくられることを示している。

(20) M. Yamamoto and J. Watanabé: 金属学会誌, 18 (1954), 594; Sci. Rep. RITU, A 8 (1956), 125.

(21) K. Marukawa: Japan J. Appl. Phys., 6 (1967), 944.

つぎに、結晶Ⅰから切り出した亜境界網の顕著に発達した高転位密度の種結晶を用いて結晶Ⅱを育成したが、この場合には約1 cmの潜伏距離をへたのち明瞭な筋組織が発生した。結晶Ⅱにおける観察断面とその転位分布をPhoto.2に示した。接合端から2 mmの種結晶部分の転位分布(Photo.2(a))は接合前のそれ(Photo.1(f))との比較か

らわかるように、もとの構造とほとんど変わらないが、接合端から2 mm成長した結晶部分(Photo.2(b))では、ほぼ $\langle 211 \rangle$ 方向に沿ってのびた亜境界の束が不規則に分布しており、接合部近傍のごくわずかの成長において、種結晶部分での網目状亜境界の破壊と、それに続く、転位の再配列の過程をへていることがわかった。さらに接合端から

Photo.1 Dislocation etch pit distributions in Crystal I grown at 1mm/min and 20°C/cm with a low dislocation density seed crystal which contains no subboundaries. Photographs (a)~(f) were taken at the sections shown in the above figure, respectively. (a) 2.0mm inside the seed from the junction, (b) after growth of 0.5mm from the junction, (c) after growth of 1.3mm from the junction, (d) after growth of 2.3mm from the junction, (e) after growth of 3.5mm from the junction, (f) after growth of 38.5mm from the junction

Fig. 3 Change of the dislocation density within the subgrains along Crystal I grown with the low dislocation density seed which contains no subboundaries

10 mm 成長した筋組織が形成し始めた位置 (Photo. 2 (c)) では、束状の亜境界や、転位の再配列が進み、それらが 1 本の転位亜境界に統合されて肉眼でも感知できる筋組織が形成されている。例えば (Photo. 2 (c)) で矢印 A で示した亜境界は筋組織を形成している亜境界の一つである。

結晶 II の成長方位に沿う基底転位密度は、Fig. 4 のごとくであって、転位亜境界が形成されている領域の基底の転位密度は $1 \sim 2 \times 10^5/\text{cm}^2$ の一定値であって、結晶 I のそれ (Fig. 3 参照) とほぼ同じ値をもつ点に注目される。

3. 成長方向の温度勾配の効果

結晶 II において用いたと同様の結晶 I から切りだした亜境界を含む高転位密度の種結晶 (筋は含まない) を用い高温温度勾配 ($70^\circ\text{C}/\text{cm}$) の下で結晶 III を育成し、温度勾配の効果調べた。その結果、低温温度勾配で筋を形成するものでも、高温温度勾配では、筋が発生しないことがわかった。結晶 III の成長方向に沿う転位分布を Photo. 3 に示した。接合端から 3 mm はなれた種結晶内の位置 (Photo. 3 (a)) では接合前の亜境界の網目模様 (Photo. 1 (f)) は完全に分解して短かい束状の亜境界が不規則に分布している。接合端から 12 mm 成長した位置 (Photo. 3 (b)) では亜境界の長さが若干長くなった程度で、その分布の様子はほとんど変わらないが、接合端から 20.2 mm の位置 (Photo. 3 (c)) では、束状の亜境界はかなり長く連続して発達するが、その形は波状で連続性に乏しい。しかし、接合端から 32 mm の位置 (Photo. 3 (d)) では、 $\langle 211 \rangle$ 方向にまっすぐのびた平行の直線束からなる規則正しい亜境界模様が形成されて定常状態の分布となった。

また、これらの亜境界の再配列にともなう転位密度の変化を Fig. 5 に示した。すなわち、種結晶内の基底転位密度は接合前のそれ ($1 \sim 2 \times 10^5/\text{cm}^2$) の 5~3 倍に増加しており、しかも成長とともにそれが幾分減少の傾向をもつ。

IV. 考 察

以上のように、融液から成長させた 99.999 wt% Cu 単結晶 (成長速度: $1 \text{ mm}/\text{min}$) における転位亜境界ないし筋境界の形成は成長方位、種結晶の転位分布、および成長方向の温度勾配によって著しい影響を受け、そしてそれは結晶

Photo. 2 Dislocation etch pit distributions in Crystal II grown at $1 \text{ mm}/\text{min}$ and $20^\circ\text{C}/\text{cm}$ with a high dislocation density seed crystal which contains subboundary networks. Photographs (a) ~ (c) were taken at the sections shown in the above figure, respectively. (a) 2.0 mm inside the seed from the junction, (b) after growth of 2.0 mm from the junction. The arrows in (b) indicate the $\langle 211 \rangle$ directions, (c) after growth of 10.0 mm from the junction. The arrow A indicates one of the striation subboundary

成長時における転位の生成とその後における転位の再配列の過程と密接に関係していることが明らかにされた。

Fig.4 Change of the dislocation density within the subgrains along Crystal II

Fig.5 Change of the dislocation density within the subgrains along Crystal III

Photo.3 Dislocation etch pit distributions in Crystal III grown at 1mm/min and 70°C/cm with a high dislocation density seed crystal which contains subboundary networks. Photographs (a) ~ (d) were taken at the sections shown in the above figure, respectively. (a) 3.0 mm inside the seed from the junction, (b) after growth of 12.0 mm from the junction, (c) after growth of 20.2 mm from the junction, (d) after growth of 32.0 mm from the junction. The arrows in (d) indicate the $\langle 211 \rangle$ directions

まず、亜境界を含まない低転位密度 (転位密度 $\sim 10^4/\text{cm}^2$) の種結晶を用いて低温度勾配 ($20^\circ\text{C}/\text{cm}$) 下で成長させた $[111]$ 方位の結晶 I では結晶の接合部近傍で転位密度が増大して $\sim 1 \times 10^5/\text{cm}^2$ の密度になると同時に亜境界の形成がはじまり、成長とともに亜境界の数の増大とその合体によって亜境界の微細な網目を構成した。このことは、結晶成長時に新たな転位を生み出す機構が働き、そして亜境界の形成にはある臨界の転位密度があることを示してい

る。融液からの成長における転位形成の機構としては I に述べたようにこれまでいくつかの考えが提出されているが、ここでは結晶 I においてボート壁に近いところほど、亜境界の発達が顕著であることを考えあわせると、熱応力あるいはボートからの拘束力が既存転位の増殖に関係したと考えられる。このような転位増殖によって成長とともに転位密度が増大し、同時に同符号過剰転位が多数つくられて、ある臨界値の転位密度をこえると転位のすべりおよび

上昇運動によって過剰転位はすべり面に垂直な方向に整列して小傾角境界をつくり、さらにそれらが合体して比較的稳定な亜境界の微細な網目を構成するものと考えることができる。

ところで、微細な亜境界網からなる種結晶を用いて結晶Ⅰと同じ条件の下で成長させた結晶Ⅱでは、接合部近傍の種結晶部分では以前の構造はほとんどそのまま保持されるが接合部では亜境界網は完全に破壊されて $\langle 211 \rangle$ 方向に伸びた長い亜境界の束がつくれられ、そして束の中の亜境界が合体して傾角のやや大きな筋境界を構成している。潜伏距離は長い亜境界束の形成とその合体に相当している。ここで、結晶Ⅰと結晶Ⅱは同一の成長速度および温度勾配下で成長しているのに、前者において亜境界網が形成された後、尾部になぜ結晶Ⅱのように筋が形成されなかったかという疑問が生ずる。これは、多分種結晶を接木したという特殊な事情によるものであろう。条件は異なるが、結晶Ⅲにおいても種結晶との接合によってはじめの亜境界網の崩壊がおこっている。實際上、種結晶を接合するときには、高温の融液が種結晶と接触融合するのであるから、熱衝撃や up-quenching あるいは種結晶内部の一時的な大きな温度勾配の形成が考えられるわけであって、機構は不明であるが、熱的条件の変動が亜境界網の崩壊に導くのかも知れない。とにかく、一旦亜境界網がこわれて、長い亜境界の束が形成されると、低温度勾配の下では結晶成長に伴う冷却速度が遅いために、過剰転位や亜境界どうしの再配列のための時間が長いことになり、密接した平行な長い亜境界の合体⁽²²⁾によって方位差の大きい筋境界がつくれられるものと考えられる。

これに対して、結晶Ⅱと同じ微細な亜境界網をもった種結晶を用いて、高温度勾配下で成長させた結晶Ⅲでは筋境界は形成されず、また接合部近傍の転位の再配列の様子も結晶Ⅱと異なる。すなわち、この場合には接合部近傍の種結晶内部ですでに亜境界の網目が崩壊し、しかも短い亜境界の束が形成されており、基地の転位密度も接合前のものの5~3倍に増大している。このことは、高温度勾配下の接合は種結晶に大きな熱変動をもたらす、それが亜境界の網目の崩壊に強く作用したものと考えられる。結晶Ⅲでは、短い亜境界の束は結晶の成長に伴ってそれぞれ長く伸びるが、それらの顕著な合体がない。結晶Ⅲにおいて筋組織が現われなかった原因の一つは、高い温度勾配による高い熱応力から多数の新しい転位の生成が考えられるが、一方次の理由により転位の消失する機会が多くなるためと考えられる。(1)軸方向の温度勾配が高いと、それだけ過剰

空格子点の数も多くなり、転位の上昇運動が促進されて、正負転位の合体消滅の機会が多くなる。(2)高い温度勾配から来る高い熱応力によって転位のすべり運動が活発になり、それだけ正負転位の合体の消滅の機会が多くなる。(3)高い熱応力のため、結晶表面からすべり出る転位も多くある。などの理由である。もう一つの考えられる原因は、軸方向の温度勾配が高いと、成長にともなう結晶の温度降下速度が早く、そのため転位の再配列のための時間が短いことである。結晶Ⅲでは基地の転位密度が高いのもこのためである。

以上の結果から、筋は束状に集まった平行な小傾角境界の合体によって形成されるものと考えることができる。

V. 総 括

横型帯溶融法により 99.999 wt% Cu の単結晶を 1mm/min の成長速度で育成し、転位亜境界ないし筋境界の形成と成長方位、種結晶の転位分布および成長方向の温度勾配との関係を転位食凹の観察技術を用いて調べた。得られた結果は次のごとくである。

(1) 99.999 wt% Cu の単結晶の筋組織は高純度結晶に特有の wavy な形態を示し、[110] 結晶が [111] および [100] 結晶よりも形成し易い。

(2) 亜境界を含まない低転位密度(転位密度: $\sim 10^4/\text{cm}^2$) の [111] 方位の種結晶を用い低温度勾配 ($20^\circ\text{C}/\text{cm}$) 下で結晶を成長させた場合には筋は形成されない。しかし、種結晶との接合部近傍で転位が増殖すると同時に再配列して、最終的には比較的安定な微細な網目状の亜境界を構成した。

(3) 微細な網目状の亜境界を含む [111] 方位の種結晶を用い低温度勾配下で成長させた場合には $\sim 1\text{ cm}$ の潜伏距離をへて筋が形成された。この場合、接木によって網目状の亜境界は崩壊して $\langle 211 \rangle$ 方向に伸びた長い亜境界の束をつくり、束の中の亜境界の合体によって傾角の大きな筋が形成されることがわかった。

(4) 微細な網目状の亜境界を含む [111] 方位の種結晶を用いても高温度勾配 ($70^\circ\text{C}/\text{cm}$) 下の成長では筋を形成しない。接木による種結晶の転位構造の崩壊は低温度勾配成長よりも顕著で短い亜境界の束を形成するが、それらは成長によってまっすぐ長く伸びるだけで、亜境界どうしの顕著な合体がない。これは結晶の冷却速度がはやいために転位あるいは亜境界の再配列の時間が短いためであり、筋の形成は密接して集まった小傾角境界の合体によるものと考えられる。

(22) J.C.M.Li: Acta Met., 8(1960), 563.