引上げ法により育成される Cu-希薄 Ni 合金結晶の 転位形成†

今清水雄二 渡辺 慈朗††

秋田大学鉱山学部物質工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 6 (1998), pp. 497-504

Dislocation Formation in Czochralski Grown Copper-Nickel Dilute Alloy Crystals

Yuji Imashimizu and Jirô Watanabé††

Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, Mining College, Akita University,
Akita 010-0852

Copper-nickel dilute alloy crystals with $[111]$ orientation were pulled from the melt containing 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 and 0.5 at% nickel in a stream of purified argon gas under a given condition by the Czochralski method. The distribution and density of grown-in dislocations were examined by etching the (111) faces of six transverse cross-sections. The effects of nickel addition on the dislocation formation are discussed by referring to the previous work on copper-aluminium and copper-gold dilute alloy crystals.

(1) In Cu-0.02, 0.05 and 0.1 at%Ni alloy crystals, linear arrays of slip dislocations along $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ directions were formed prominently, and the mean dislocation densities in those crystals became higher than that in copper crystals.

(2) In Cu-0.2 at%Ni alloy crystals, a substructure consisting of long subboundaries and dislocation clusters was introduced inhomogeneously, while slip dislocations were scarcely formed, and the dislocation densities were generally high.

(3) In Cu-0.5 at%Ni alloy crystals, short subboundaries and dislocation clusters were distributed rather homogeneously, and the dislocation density became higher.

(4) It was found that the effect of small additions of nickel on the formation of slip dislocations and the dislocation density was quite different from that of the addition of aluminium or gold. On the other hand, the formation of dislocation substructures in crystals containing nickel more than 0.2 at% could be attributed to trapping of inclusions at the non-planar solid-liquid interface instabilized due to constitutional supercooling, in the same way as in the crystals containing aluminium or gold by more than a certain critical concentration.

(Received January 7, 1998; In Final Form March 13, 1998)

Keywords: copper-nickel dilute alloy, Czochralski crystal, dislocation formation, slip dislocation, impurity effect, constitutional supercooling

I. 緒 言

LEC 法による GaAs などの結晶育成においては、ある種の溶質原子を微量添加すると転位形成は抑制され、無転位あるいは低転位密度の結晶が得られる⁽¹⁾⁻⁽³⁾。引上げ法により育成される Cu 結晶においても、Al あるいは Au の添加によって転位密度は低減し⁽⁴⁾⁽⁵⁾、とくに 0.1 at%Al を添加した Cu 希薄合金結晶の転位密度は Cu 結晶にくらべて 1 桁以上低減し、最も低くなる⁽⁴⁾。

GaAs 結晶育成におけるこの溶質原子の作用⁽¹⁾⁽²⁾については、固溶硬化によって熱応力による転位形成が抑制されるとい機構⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾が提案されている。とくに In あるいは Si

を添加した結晶における転位密度の低減⁽⁸⁾⁽⁹⁾に関しては、これら溶質原子による転位の固着効果の大きいことが実験的に示され⁽¹⁰⁾、転位形成の抑制は転位が溶質原子によって固着されるためであると指摘されている。しかし、一方、In あるいは Si の添加は融点近傍の温度における GaAs 結晶の下降伏点をそれほど増大しない⁽¹¹⁾⁽¹²⁾という実験結果が示され、転位密度の低減は固溶硬化のみによるのではなく、転位の形成および上昇運動を支配する点欠陥と溶質原子との相互作用に起因する⁽¹²⁾⁽¹³⁾という異なる見解も出され、さらなる検討が求められている。

また、Cu 希薄合金結晶の場合、臨界せん断応力の Al 濃度依存性⁽¹⁴⁾によれば、転位密度が最も低くなる Cu-0.1 at%Al 合金結晶の室温における臨界せん断応力は Cu 結晶の 2 倍程度であると推定される。臨界せん断応力の温度依存性⁽¹⁵⁾よりこの硬化率は高温でも同程度と推測されるが、Al

† 1990年9月日本金属学会秋期大会において一部発表

†† 秋田大学名誉教授 (Professor Emeritus, Akita University)

の微量添加による転位密度低減がこの程度の固溶硬化のみによるかどうかは検討を要すると思われる⁽⁴⁾。

一方, Cu 希薄合金結晶では溶質濃度がある臨界値より大きくすると転位密度は逆に増大する⁽⁴⁾⁽⁵⁾。これは溶質濃度を大きくすることにより起こる組成的過冷却が伴う溶質の偏析のためと推察される⁽⁵⁾が, その詳細についてもさらに検討することが望まれる。

本研究では, 融液成長結晶の転位形成に及ぼす溶質原子の作用について追求するために, 引上げ法により育成した Cu-希薄 Ni 合金結晶の転位形成の Ni 濃度による相違を調べることより, 転位との弾性的相互作用における原子寸法効果は小さいが, 剛性率効果が比較的大きく, また, 分配係数が 1 より大きい Ni の添加の転位形成に及ぼす効果を, 先の研究による Al および Au 添加の効果⁽⁴⁾⁽⁵⁾と比較し, 検討した。

II. 実験方法

1. Cu-希薄 Ni 合金結晶の引き上げ

結晶引き上げの装置および手続きは, 著者らが先に Cu-Al⁽⁴⁾および Cu-Au⁽⁵⁾希薄合金結晶の育成を行ったときとほぼ同様である。すなわち, まず純度 99.996 mass% Cu (三菱金属, 再電解銅) および 99.99 mass% Ni (Johnson Matthey 社) を初材料として用い, 高周波誘導加熱炉により純化 Ar 気流中において Cu-2.3 mass% Ni 母合金を調整した。次にこの母合金と純 Cu を用いて, 組成を 0.02 at%, 0.05 at%, 0.1 at% および 0.2 at% Ni に配合溶解した合金融液から, 先端部を直径 1~2 mm に細めた[111]方位の Cu 種結晶を用いて, 引上げ速度 1.7×10^{-5} m/s, 結晶回転速度 1 rad/s の条件下で, 直径約 10 mm, 長さ約 70 mm の[111]方位の Cu-希薄 Ni 合金結晶をそれぞれ 3~4 本ずつ引き上げた。また, 0.5 at% Ni の合金融液から上記の条件で 1 本, 他に低引上げ速度, 8.3×10^{-6} m/s および 1.4×10^{-6} m/s でそれぞれ 1 本ずつ結晶を引き上げた。Fig. 1 に引上げ Cu-希薄 Ni 合金結晶の例を示す。

2. 転位分布の観察

前研究⁽⁴⁾と同様に, 引上げ結晶の肩部の P, Q の 2 箇所および一様直径部分における等間隔の A, B, C および D の 4 箇所 (Fig. 1 参照) において成長方向とほぼ垂直に酸切断し

Fig. 1 A pulled crystal of copper-nickel dilute alloy. S, P, Q, A, B, C and D show the positions of cross-sections perpendicular to the growth direction in which the dislocation distributions were examined.

た。これらの断面および Cu 種結晶の先端を細める前に同部分より採取した直径~5 mm の断面 (記号 S を付す) を化学研磨および電解研磨して (111) 表面を調整した後, 丸川液⁽¹⁶⁾により 10 s 間転位腐食を施した。転位腐食面を低倍率顕微鏡により観察し, 転位分布の全体的特徴を調べた。次に断面の中心からの距離に比例して数が多くなるように選んだ 32~50 箇所 (S 断面では 18 箇所) について光学顕微鏡による 120 倍の写真撮影を行った。また, 転位亜境界などの特徴的な分布については 480 倍の写真撮影を行った。120 倍の顕微鏡写真において, 丸川液⁽¹⁶⁾によりらせん転位および刃状転位位置に形成される分散した黒 (深い) ピットおよび白 (浅い) ピットの数を数え, さらに, 転位亜境界および転位クラスターの密度を求めるとともに 480 倍の写真上でそれらの構成転位密度を評価し, 断面ごとの転位の分布および密度を調べた。また, 0.2, および 0.5 at% Ni 合金の一部結晶において走査電子顕微鏡による特徴的転位構造の観察および Ni 分布の分析を行った。

III. 実験結果

1. 転位分布の特徴

引上げ Cu-希薄 Ni 合金結晶の成長方向に垂直な断面における特徴的な転位ピット分布の低倍率顕微鏡写真を Fig. 2 に示す。転位の分布状態は Ni 濃度によって異なり, 次のような特徴がある。

0.02 at% Ni 合金結晶では, 無秩序に分散した転位のみが形成されている断面が比較的多いが, いくつかの断面には Fig. 2(a) のように $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向に配列したすべり転位列の構造が形成されていた。

0.05 および 0.1 at% Ni 合金結晶でも, 分散転位の場合もあるが, 比較的多くの断面にすべり転位列が観察された。ただ, そのパターンは断面によって異なり, (b) のように一部に高密度に形成されている場合, および, (c) のようにひとつのすべり系に集中して不均一に形成される場合のあることが特徴的である。

さらに Ni 濃度の高い 0.2 at% Ni 合金結晶では, すべり転位列は殆ど形成されないかわり, (d) のように不均一に分布した亜境界が形成された。その多くは高倍率顕微鏡写真 Fig. 3(a) に示すようにおもに白ピットから構成され, 刃状転位からなる小傾角境界である。そのような亜境界構造の形成は一様ではなく, 断面によって様々のパターンを示し, このほかに転位のクラスターも形成された。

これに対して, 0.5 at% Ni 合金結晶では, 引上げ速度が 1.7×10^{-5} m/s であると, 引上げ初期には (P, Q 断面位置まで) [111] 単結晶として成長するが, A 断面以降の一様直径部分には方位の異なる結晶が成長し, 後半部分は多結晶化した。上記の 1/2 の速度 8.6×10^{-6} m/s で引き上げた結晶においても一様直径部分の途中から異なる方位の結晶が成長した。両結晶の引上げ初期の断面にはすべり転位が形成されて

Fig. 2 Photographs of overall distribution of dislocation etch pits on the (111) cross-sections perpendicular to the growth direction of crystals of copper-nickel alloys. (a) 0.02 at%Ni, (b) 0.05 at%Ni, (c) 0.1 at%Ni and (d) 0.2 at%Ni alloy crystals pulled at a rate of 1.7×10^{-5} m/s. (e) and (f) 0.5 at%Ni alloy crystals pulled at the rates of 8.3×10^{-6} and 1.4×10^{-6} m/s, respectively.

いたが、続く結晶部分には Fig. 2(e)および3(b)に示されるように、環状の亜境界を伴った転位クラスターと短い亜境界とが比較的均一に分布した転位構造が導入された。

Fig. 4は転位クラスターのSEM写真である。0.2 at%Niでは(a)のように単純な転位のクラスターが形成される傾向があるが、0.5 at%Niでは(b)のような環状亜境界構造を有するものが多い。点分析法によってこれらのクラスターの内部と外部の基地の $\text{NiK}\alpha_1$ の相対強度 k_i を測定した結果、わずかながらもクラスターの内部のほうが外部の基地よりNi濃度は低いことが知られた。これは他のクラスターにおいても同様であった。

Table 1は各引上げ結晶の転位クラスターおよび亜境界の密度の測定値を示す。これより両者はNi濃度が0.2 at%以上に高くなると形成されることがわかる。

一方、低引上げ速度、 1.4×10^{-6} m/sで引き上げた0.5 at%Ni合金結晶では、全体が[111]単結晶として成長し、また、Table 1に示すように、亜境界および転位クラスターは殆ど形成されない。しかし、Q, A, B, D断面には、前述の0.02~0.1 at%Ni合金結晶と同様にFig. 2(f)のようなすべり転位列が形成された。

2. すべり転位の形成頻度

すべり転位列の形成の様相は前述のように断面および結晶

によって異なり、それが殆ど形成されていない場合もあるが、Fig. 2(b)のように高密度に、また(c)のようにひとつのすべり系に集中的に形成される場合がある。Fig. 5は、すべり転位列の形成が著しい断面、中程度の断面、および殆ど観察されない断面の数の観察した断面総数に対する割合によって表したすべり転位形成頻度図である。図には比較のためにCu結晶におけるすべり転位列の形成頻度⁽¹⁷⁾も示した。Ni添加結晶とCu結晶のすべり転位列の全形成頻度は同程度であるが、顕著なすべり列の形成頻度はNi量の増加とともに高くなる傾向があり、Ni添加はすべり転位の形成を促進する傾向のあることがわかる。

3. 転位密度の分布

育成したCu-希薄Ni合金結晶に多い半径方向の転位分布の典型例をFig. 6に示す。(a)は半径方向に転位密度が増大するタイプIの転位分布、(b)は刃状転位の密度が中心部において高く、らせん転位の密度は中心から周辺部へ増加する場合でも、全転位密度は半径方向に一樣でかつ平均密度の比較的高いタイプIIの転位分布である。後者はすべり転位が形成されている断面に多い。この他に半径方向の転位密度の変化が小さくかつ平均密度の低い転位分布、タイプIIIと呼ぶ⁽¹⁷⁾、もまれに見られた。

Fig. 7は断面ごとの平均転位密度を成長方向にプロット

Fig. 3 Optical micrographs of dislocation subboundaries and clusters developed on the etched (111) face of the grown crystals. (a) Cu-0.2 at%Ni and (b) Cu-0.5 at%Ni alloys.

した図である。図中のマークは半径方向の転位分布のタイプを表し、半黒マークはタイプⅠ、黒マークはタイプⅡおよび白マークはタイプⅢ、である。これより、(a) 0.02 at%Ni 合金結晶ではタイプⅠの転位分布が比較的多いのにに対し、(b) 0.05 at%および(c) 0.1 at%合金結晶ではタイプⅡの転位分布が比較的多くなる。また、これらの合金結晶ではいずれも断面による転位密度の差異が大きく、成長方向の転位分布は様ではない。一方、転位クラスターおよび亜境界が形成される(d) 0.2 at%および(e) 0.5 at%Ni 合金結晶の断面では、半径方向の転位分布には特徴的傾向はなく、多くはタイプⅡに分類され、(d) 0.2 at%Ni 合金結晶の場合、転位密度は成長方向に対して比較的一様である。

4. Ni 濃度の効果

引上げ結晶ごとの平均の全転位密度、刃状転位密度およびらせん転位密度と Ni 濃度との関係を Fig. 8 に示す。また、図には同様の条件で引き上げた Cu 結晶の転位密度⁽¹⁷⁾もあわせて示した。図中黒マークは亜境界の形成されている結晶を、白マークは形成されていない結晶を示す。

0.02~0.1 at%Ni 合金結晶においては Cu 結晶より転位密度の低い結晶もあるが、前述のようにしばしばすべり転位列

Fig. 4 Scanning electron micrographs of a dislocation cluster developed on the etched (111) face of grown crystals. (a) Cu-0.2 at%Ni alloy. The relative intensity of $\text{NiK}\alpha_1$ at the center of the dislocation cluster was $k_{ic}=1.81 \times 10^{-3}$ and that at the matrix, $k_{im}=2.20 \times 10^{-3}$, which were measured using point analysis, respectively. (b) Cu-0.5 at%Ni alloy. $k_{ic}=5.08 \times 10^{-3}$ and $k_{im}=5.32 \times 10^{-3}$.

Table 1 The densities of subboundaries and dislocation clusters formed in pulled crystals of copper-nickel dilute alloys.

Ni conc. (at%)	Crystal (No.)	Subboundary (m^{-1})	Cluster (10^4 m^{-2})
0.02	1	0	0
	2	0	0
	3	0	0
0.05	1	0	trace*
	2	0	trace*
	3	0	0
	4	0	0
0.1	1	0	trace*
	2	0	trace*
	3	0	0
0.2	1	307	13
	2	636	42
	3	2310	252
0.5	1	130	213
	2**	465	100
	3***	0	0

* big cluster

** and *** the crystals grown at the rates of 8.3×10^{-6} and 1.4×10^{-6} m/s, respectively.

Fig. 5 Frequency diagram showing the slip pattern formation in the grown crystals of copper-nickel dilute alloys. The frequency means the ratio of the number of cross-sections containing slip dislocations to the total number of observed cross-sections. The double hatched bar designates many a slip, the single hatched bar slight slip and the open bar no slip. * designates the result obtained from the examination of the crystals pulled at the three different rates, 1.4×10^{-6} , 8.3×10^{-6} and 1.7×10^{-5} m/s. The data for pure copper crystal are those obtained in the previous investigation⁽¹⁷⁾.

Fig. 6 Typical examples of the radial dislocation distributions. The quantity r/R designates the ratio of radial distance to crystal radius. (a) type I and (b) type II were frequently found in pulled crystals of Cu-0.02, 0.05 and 0.1 at%Ni alloys. In pulled crystals of Cu-0.2 and 0.5 at%Ni alloys which contained subboundaries and dislocation clusters, the distribution of total dislocation density was mostly classified into type II.

を含み、(b)に示されるように刃状転位密度の高い結晶があるため、平均転位密度は増大する。また、0.2 at%Ni 合金結晶では、(b)および(c)からわかるようにらせん転位と刃状転位の密度はほぼ同程度であり、0.5 at%Ni 合金結晶ではらせん転位よりも刃状転位の密度が高い。Ni 濃度に対して、らせん転位の密度変化は小さいが、刃状転位の密度は増大す

Fig. 7 Variation of total dislocation density along the growth direction of crystals of copper-nickel dilute alloys. The half solid and the solid marks designate the radial dislocation distributions of type I and type II, respectively. The minor open marks designate the type III in which radial dislocation distribution was rather homogeneous and dislocation density was relatively low. The hatched marks showing the dislocation density at S position (seed crystal) do not designate any type.

る傾向があり、そのため全転位密度も Ni 濃度とともに増大する。また、この転位密度の増大には Table 1 にも示されるように転位クラスターおよび亜境界の形成が関係している。一方、0.5 at%Ni 合金結晶のうち引き上げ速度の小さい結晶 (Fig. 8 における○"マーク) では転位クラスターおよび亜境界は形成されず、また、らせん転位の密度はやや低いが、そのかわり Fig. 2(f) のようなすべり転位が形成される傾向があり、刃状転位密度は高く、全転位密度も高くなる。

IV. 考 察

1. Cu-0.02~0.1 at%Ni 合金結晶の転位形成

微量の 0.02~0.1 at%Ni を添加した Cu 希薄合金結晶では、すべり転位の強く形成される頻度が比較的高く (Fig. 5), とくに、すべり転位列が一つのすべり系に著しく形成される場合があり (Fig. 2(c)), すべり転位が Cu 結晶よりむしろ導入されやすい傾向がある。また、半径方向の転位分布

Fig. 8 Plot of the average dislocation density of pulled crystals of copper nickel dilute alloys against nickel concentration. The data for pure copper crystals are taken from the previous work⁽¹⁷⁾. The solid and the open marks show the crystals which contain subboundaries and those which do not contain them, respectively. A prime and two primes attached to the marks at 0.5 at%Ni designate the crystals pulled at the rates of 8.3×10^{-6} and 1.4×10^{-6} m/s, respectively.

は熱応力の作用により形成されると考えられるタイプ I およびタイプ II (Fig. 6) が多い (Fig. 7). その結果, 0.02~0.1 at%Ni 合金結晶の中には Cu 結晶よりやや転位密度の低い結晶があるが, それらの平均転位密度は Cu 結晶よりむしろ高い (Fig. 8).

これらの Ni 添加効果は, Al あるいは Au を微量含む Cu 希薄合金結晶において示されたような, すべり転位の導入が抑制され, タイプ I およびタイプ II の転位分布が比較的少なくなり, 転位密度が Cu 結晶より低くなる効果⁽⁴⁾⁽⁵⁾, とは大きく異なる. このように Ni 原子は Al あるいは Au 原子とは異なり, 熱応力による転位形成を抑制する効果は小さいと考えられるが, とくにすべり転位列の形成を促進する効果に関して次のことが考察される.

一般に融液から成長する高温状態の結晶には不均一温度分布が伴う熱応力により塑性ひずみが導入され, 引き続く結晶の冷却過程における温度分布の均一化に伴い残留応力が生ずると考えられる⁽¹⁸⁾. 引上げ法により育成した Cu 結晶ではしばしばすべり転位列が形成され, 転位密度は結晶回転速度の増大とともに低減する傾向がある⁽¹⁷⁾. これはわずかに非

対称的な熱的環境の下で円柱結晶が回転するときに側表面近傍がうける温度変化による熱応力は結晶回転速度の大きいほど小さく⁽¹⁹⁾, 冷却過程において誘導される残留応力も小さくなるためと推察される⁽¹⁷⁾. また, 結晶の引き上げにおいて, 結晶の中心と回転中心がずれるときには, 結晶の半径方向の温度分布は非対称的になることが考えられ, それに伴う非対称的な熱応力に起因する残留応力により不均一なすべり転位列が形成されると推定される.

Cu-希薄 Ni 合金結晶の成長においても同様の温度変化および温度の不均一分布に伴う熱応力の誘導が考えられるが, さらに, Ni 原子が半径方向に不均一に分布するとき, Ni と Cu との原子寸法差に起因して生ずる格子ひずみ⁽²⁰⁾による「組成的応力」の発生が考えられる. このことは Cu-Ni 系では平衡分配係数が大きいので, 固液界面における拡散層の厚さの変化や融液の対流による周期的温度変動が伴う成長速度の変化に対する有効分配係数の依存性が大きく, Ni は不均一に分布する傾向が強いと考えられることからもうかがえる. したがって, もし, 固液界面近くの結晶に生じる熱応力と「組成的応力」の非対称的な分布が強めあうときには, 非対称的な応力が大きく作用し塑性ひずみが導入される. その結果, 結晶が冷却される過程において温度および組成の均一化とともに非対称的な残留応力が生じて, 一つのすべり系に集中した不均一なすべり転位構造を導入することが推察される.

一方, もし, Cu-Al および Cu-Au 合金結晶でも非対称的な熱応力分布と「組成的応力」が強めあうならば, 不均一すべり構造の導入が起こり得るが, これらの合金結晶ではそのようなすべり構造が殆ど形成されないばかりか, すべり転位自身の形成が抑制され, この効果が転位密度低減の要因になっていると考えられる. GaAs 結晶などにおける転位密度低減効果は, 溶質原子と転位との相互作用による固溶硬化が熱応力による転位形成を抑制する⁽⁶⁾⁽⁷⁾ためと指摘されているが, Cu-Ni 合金結晶および上記の Cu 希薄合金結晶における転位密度低減効果と固溶硬化との関係については次のように考えられる.

2. Cu 希薄合金結晶における転位密度低減効果

Cu-Ni, Cu-Al および Cu-Au 合金系の固溶硬化パラメータ⁽¹⁴⁾⁽²¹⁾⁻⁽²⁴⁾を Table 2 に示す. Cu-Al および Cu-Au 系では転位と溶質原子との弾性的相互作用の強さを決める原子寸法因子 ϵ および剛性率因子 ϵ_G は比較的大きい値を有し, 固溶硬化率 $d\tau/dc$ は同程度である. 一方, Cu-Ni 系の ϵ 値は負であり, また, その絶対値は Cu-Al および Cu-Au 系における ϵ 値の約 1/5 であり, かなり小さいが, 室温における降伏応力の実験値から推定される前者の $d\tau/dc$ は後二者の約 1/2 であり, それほど小さくない. この硬化率の差異は剛性率効果も含めた転位運動に対する摩擦力⁽²³⁾の差異によって説明される. Cu-Ni 合金結晶と Cu-Al 合金結晶の降伏応力の温度依存性⁽¹⁵⁾によれば, 両合金結晶の硬化率の差異は高温に

Table 2 Solution hardening parameters for copper dilute alloys. G is the shear modulus, τ the critical resolved shear stress at room temperature and C the solute concentration.

$\varepsilon'_G = \varepsilon_G \{1 + (|\varepsilon_G|/2)\}$ and $\beta = b/\{8\pi(1+\nu)y\}$, where b is the magnitude of Burgers vector, ν the Poisson's ratio and $y = \pm b/2 \sim \pm b$.

Alloy	Cu-Ni	Cu-Al	Cu-Au	Ref.
Size misfit ε	-0.025	0.12	0.13	(21)
Variation of shear modulus $\varepsilon'_G = (1/G)(dG/dC)$	0.71	-0.88	-0.58	(22) (23)
Hardening rate $d\tau/dC [10^8 \text{ Pa}]$	1.4	2.8	2.7*	(24) (25)
Total effect $\varepsilon - \beta\varepsilon'_G$	0.01~0.006	0.14~0.16	0.14~0.16	—

* semiempirically estimated value after reference (23)

においても同程度と推定されるが、引上げ Cu 希薄合金結晶におけるすべり転位の導入傾向の大きな差異とは一致しないように思われる。

一方、原子寸法差および剛性率効果による溶質原子と刃状転位との相互作用エネルギーの和は、溶質原子の転位への偏析傾向の強さを表すと考えられるが、その大きさは Table 2 における $\varepsilon - \beta\varepsilon'_G$ の値に比例する。Table 2 から分かるように、Cu-Ni 合金の値は Cu-Al および Cu-Au 合金に比べると非常に小さい。すなわち、Cu-Al 合金および Cu-Au 合金では原子寸法差と剛性率効果のいずれも溶質原子と刃状転位との間に引力を生じ、偏析傾向を比較的大きくするのに対して、Cu-Ni 合金では $\varepsilon_G > 0$ であるので、剛性率効果は転位と溶質原子との間に斥力をもたらし、原子寸法差による引力を打ち消してしまうため、Ni 原子は転位の周囲に殆ど偏析しないと考えられる。以上のことは Al および Au 原子は転位を固着するのに対して、Ni 原子は殆ど固着しないことを意味する。

したがって、Cu 希薄合金結晶の融液成長におけるすべり転位の形成に及ぼすべく Al と Ni の添加効果の大きな相違は、残留応力による転位増殖に対する両溶質原子の固着効果による抑制作用の差異のためかもしれない。ただし、もし、溶質添加による転位密度低減が融点に近い高温状態における塑性ひずみの導入の抑制に起因し、その結果、残留応力が小さくなり、すべり転位が形成されないとするならば、そのような高温においては 0.1 at% 程度の溶質原子による転位の固着効果は理論⁽²⁵⁾的に小さいと推測されるので、転位形成の抑制因子として必ずしも有効でないと考えられる。したがって、溶質添加による転位密度低減の機構についてはさらに詳細な検討を要すると思われる。

3. Cu-0.2~0.5 at%Ni 合金結晶の転位形成

Cu-0.2 at%Ni 合金結晶には亜境界が不均一に形成される (Fig. 2(d) および 3(a))、転位クラスターが形成される (Fig. 4(a))。Cu-0.5 at%Ni 合金結晶では引き上げ初期の肩の部分

にすべり転位が形成されたが、一様直径部分には均一に分布した短い亜境界 (Fig. 2(e)) および環状の亜境界構造を有する転位クラスターが形成された (Fig. 3(b) および 4(b))。

これらは Cu-0.5~5 at%Al 合金結晶⁽⁴⁾ および Cu-0.1~0.2 at%Au 合金結晶⁽⁵⁾ の転位構造と同様であり、組成的過冷却による固液界面の不安定化により導入される欠陥構造⁽²⁶⁾であると推察される。とくに、低速度 $1.4 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ で引き上げた Cu-0.5 at%Ni 合金結晶にはそのような転位構造が形成されないのは、低速度にすることにより組成的過冷却が起こらないためと考えられる。また、転位クラスターの内部の Ni 濃度が外部の基底より低い (Fig. 4) のは、分配係数 $k > 1$ の Cu-Ni 合金の結晶成長においては組成的過冷却により不安定化した固液界面に溶質濃度の低いセル境界およびノード部が生じ、同部分において結晶に取り込まれる融液の包有物が凝固するときのひずみあるいはミスフィットにより転位クラスターが形成されることを示すと推察される。

また、亜境界および転位クラスターの導入された結晶ではすべり転位が形成されないのは、組成的過冷却によって固液界面がセル状構造になることにより、固液界面近傍に生ずる巨視的な温度および組成の不均一分布による熱応力および「組成的応力」の発生が緩和されるためと推測される。

一方、本実験における成長条件下で組成的過冷却の起こる臨界 Ni 濃度は次のように見積もられる。結晶が回転しながら引き上げられるときの固液界面における組成的過冷却の勾配は、

$$\left(\frac{dS}{dx}\right)_{x=0} = \frac{mR}{D} \frac{1-k}{k} k_e C_L - G_L \quad (1)$$

とおくことができる⁽²⁷⁾。ただし、 m は液相線の勾配、 R は成長速度、 D は融液中の溶質原子の拡散係数、 k は平衡分配係数、 k_e は有効分配係数、 C_L は融液の平均溶質濃度、 G_L は界面における融液の温度勾配である。ここで、 k_e は

$$k_e = \frac{k}{k + (1-k) \exp(-\Delta)} \quad (2)$$

によって与えられる⁽²⁸⁾。この式の Δ は固液界面の拡散層の厚さを δ とすると、 $\Delta = R\delta/D$ であって、 δ は動粘性係数を ν 、結晶回転の角速度を ω とすると、

$$\delta = 1.6D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2} \quad (3)$$

である。

ここで、Cu-Ni 合金の状態図⁽²⁹⁾より、 $k \approx 5$ 、 m は 1 at% あたり 6.7 K、実験値より、 $R = 1.7 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ および $\omega = 1 \text{ rad/s}$ とおき、物性概算値として、 $D = 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 、および $\nu = 4.2 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ を採ると⁽⁵⁾、上式より、

$$\left(\frac{dS}{dx}\right)_{x=0} \approx 28400C_L - G_L \geq 0 \quad (4)$$

が得られる。この式において、 $G_L = 1000 \sim 2000 \text{ K/m}$ であるとして、組成的過冷却の発生条件 $(dS/dx)_{x=0} = 0$ に対応する臨界 Ni 濃度を求めると、 $C_L = 0.035 \sim 0.07 \text{ at\%}$ が得られる。この値は、転位クラスターおよび亜境界が形成される Ni 濃度 0.2 at% に比べてやや小さいが、計算に用いた物性

値が概算値であることを考慮するとほぼ一致すると言える。

以上より, Cu-0.2~0.5 at%Ni 合金結晶においては, 分配係数が 1 より大きいため組成的過冷却により固液界面に生ずるセル境界あるいはノード部に Ni 濃度の低い融液の包有物が結晶中に取り込まれ, それが固化するときの体積収縮によるひずみあるいはミスフィットが転位構造形成の要因であると推察される。

V. 結 言

引上げ法により純化 Ar 気流中において, 引上げ速度 1.7×10^{-5} m/s, 結晶回転速度 1.0 rad/s で, 直径約 10 mm, 長さ約 70 mm の Cu-0.02, 0.05, 0.1, 0.2 および 0.5 at%Ni 合金[111]結晶を引き上げた。結晶の成長方向に垂直な 6 箇所の断面における転位の分布および密度をエッチング法により調べ, 転位形成の Ni 濃度による変化を検討し, 先の研究による転位形成に及ぼす Al 添加および Au 添加の効果と比較することにより, Ni 添加の効果について考察した。

(1) 0.02, 0.05 および 0.1 at%Ni 合金結晶ではすべり転位が著しく形成されることがあり, 平均転位密度は Cu 結晶より高い。

(2) 0.2 at%Ni 合金結晶ではすべり転位は殆ど形成されないが, 転位クラスターおよび不均一に分布した長い亜境界が形成され, 転位密度は高くなる。

(3) 0.5 at%Ni 合金結晶では引上げ結晶の前半部に転位クラスターおよび短い亜境界が比較的一様に形成され, 転位密度はさらに高くなる。また, 結晶の後半部分には方位の異なる結晶が成長し単結晶にならない。一方, 低引上げ速度 (1.4×10^{-6} m/s) では亜境界を含まない単結晶が成長したが, すべり転位列が導入された。

(4) 微量の Ni 添加効果は Al および Au 添加効果とは大きく異なり, すべり転位列の形成を促進し, 転位密度を殆ど低減しない。これは Ni 原子による転位の固着効果が小さいためであろう。一方, Ni 濃度を増したときの転位構造の変化および転位密度の増大は, ある臨界濃度以上の Al あるいは Au を添加した結晶と同様であり, 組成的過冷却による固液界面の不安定化に起因する転位形成のためと推察される。

本研究の遂行にあたり, 実験に協力された秋田大学鉱山学部学生, 原 正, 石井理規, 秋山史郎, 佐藤博信, 鍋師利悟, 水島一光, 関谷孝之, 奥山順一, 藤井正裕, の諸氏に感謝の意を表します。

文 献

- (1) Y. Seki, H. Watanabe and J. Matsui: J. Appl. Phys., **49**(1978), 822.
- (2) M. G. Mil'vidskii and E. P. Bochkarev: J. Crystal Growth, **44**(1978), 61.
- (3) G. Jacob, J. P. Farges, C. Schemali, M. Duseaux, J. Hallais, W. J. Bartels and P. J. Roksnoer: J. Crystal Growth, **57**(1982), 245.
- (4) 今清水雄二, 渡辺慈朗: 日本金属学会誌, **59**(1995), 894.
- (5) 今清水雄二, 渡辺慈朗: 日本金属学会誌, **60**(1996), 1000.
- (6) A. S. Jordan, A. R. Von Neida and R. Caruso: J. Crystal Growth, **76**(1986), 243.
- (7) H. Ehrenreich and J. P. Hirth: Appl. Phys. Lett., **46**(1985), 668.
- (8) G. Jacob, M. Duseaux, J. P. Farges, M. M. B. Van Den Boom and P. J. Roksnoer: J. Crystal Growth, **61**(1983), 417.
- (9) R. Fornari, C. Paorici and L. Zanotti: Crystal Res. Technol., **18**(1983), 157.
- (10) I. Yonenaga and K. Sumino: J. Appl. Phys., **62**(4)(1987), 1212.
- (11) M. G. Tabache, E. D. Bourret and A. G. Elliot: Appl. Phys. Lett., **49**(5) (1986), 289.
- (12) E. D. Bourret, M. G. Tabache and A. G. Elliot: Appl. Phys. Lett., **50**(19) (1987), 1373.
- (13) B. Pichaud, N. Burle-Durbec, F. Minari and M. Duseaux: J. Crystal Growth, **71**(1985), 648.
- (14) H. Nei, R. Labusch and P. Haasen: Acta Met., **25**(1977), 1257.
- (15) 鈴木秀次: 日本金属学会会報, **8**(1969), 90.
- (16) K. Marukawa: Jpn. J. Appl. Phys., **6**(1967), 944.
- (17) 今清水雄二, 渡辺慈朗: 日本結晶成長学会誌, **21**(1994), 188.
- (18) S. R. Lederhandler: J. Appl. Phys., **30**(1959), 1631.
- (19) P. Penning: Philips Res. Repts., **13**(1958), 79.
- (20) J. Friedel: *Dislocations*, Pergamon, Oxford, (1964), 206.
- (21) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1974), 42.
- (22) W. R. Patterson and I. G. Greenfield: Acta Met., **19**(1971), 123.
- (23) R. L. Fleischer: Acta Met., **11**(1963), 203.
- (24) T. Suzuki: *Dislocation Dynamics*, McGraw-Hill, New York, (1968), 551.
- (25) 鈴木秀次: 転位論入門, アグネ, (1967), 308.
- (26) W. Bardsley, D. T. J. Hurle, M. Hart and A. R. Lang: J. Crystal Growth, **49**(1980), 612.
- (27) D. T. J. Hurle: Solid-State Electron., **3**(1961), 37.; W. Bardsley, J. M. Callan, H. A. Chedzey and D. T. J. Hurle: *ibid.*, 142.
- (28) J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter: J. Chem. Phys., **21**(1953), 1987.
- (29) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, MacGraw-Hill Co., (1958), 601.