金属の融液成長における転位形成とその除去法

渡 辺 慈 朗* 今清水 雄 二**

1. は じ め に

よく知られているように、金属の多くの性質、とくに構造に敏感な性質、はその中の種々の欠陥によって著しい影響を受ける。このために、完全度の高い単結晶を作ることが強く望まれてきたが、欠陥としてまず第1に取上げなければならないのは転位であろう。転位は熱力学的に不安定であるにもかかわらず結晶中にふつうに存在し、しかも除去することはなかなかむずかしい。したがって、それらの導入機構に関し興味あるばかりでなく、簡単な除去法の確立が1つの課題となる。

低転位密度結晶の作製法の研究はまず半導体から始められ、1958年に Dash⁽¹⁾が融液から結晶を成長させる引上法によって直径 12 mm の無転位 Si 結晶の製作に成功した。しかし、金属については Si と同程度の寸法の無転位 Cu 結晶が同様の方法によって得られたのは 1972 年になってからのことである⁽²⁾⁽³⁾。

このことは金属においては転位除去がとくに困難であることによるものであるが、これまでに金属に対して試みられた方法は次の通りである。

(1) ブリッジマン法：ルツボにいった融液を先端から凝固させる方法であり、適当な形および材質のルツボと炉を用いることによって $10^7 \sim 10^9/\text{m}^2$ の転位密度の結晶が得られている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

(2) 引上法：ルツボ中の融液に種結晶を接触させて結晶を引上げるがこのとき種結晶の接合部を細めることによって低転位密度結晶を得る。育成結晶と同一金属の台の上に表面張力によって保持された融液から引上げる方法はとくにベディスタル(承台)法とよばれる。 $10^7 \sim 10^9/\text{m}^2$ の転位密度を得ることは容易であり、Cu^{(2)(3)(6)~(8)}、Ag⁽⁹⁾および Nb⁽¹⁰⁾†では無転位結晶が得られている。

(3) ひずみ焼鈍法：再結晶による結晶粒成長を利用す

るもので、冷却速度を制御することによって $5 \times 10^6 \sim 10^8/\text{m}^2$ の転位密度の Al 結晶が作られている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

(4) サイクル焼鈍法：高転位密度結晶を高温において平均温度変化率約 $3 \times 10^{-2} \text{ K/s}$ の速度で 100 K 程度の温度振幅を与えて焼鈍する。したがって、(1)~(3)の方法により低転位密度が得られないときに用いられるが、転位密度 $\sim 10^{10}/\text{m}^2$ のものを $\sim 10^7/\text{m}^2$ にすることができる^{(13)~(15)}。

これらの諸方法によって高完全度の金属結晶を製作するための条件や注意すべき事についてはすでに本会報その他に解説されている^{(16)~(21)}ので、ここではとくにわれわれが興味をもっている融液からの金属結晶の成長における転位導入機構と高完全度結晶の製作条件に焦点を合わせて述べることにする。

2. 種結晶からの転位継承

引上法およびブリッジマン法において種結晶を用いて結晶を成長させるとき、融液と接触する種結晶の転位や亜境界が成長結晶に継承される可能性が指摘されている⁽²²⁾⁽²³⁾。井上ら⁽²⁴⁾は亜境界を含む高転位密度の種結晶とそれを含まない低転位密度の種結晶をそれぞれ融液に接触させ、接合径を細めることなしに [111]Cu 結晶を育成して、前者の場合には筋組織を含む悪い結晶を得たに対し、後者ではそれよりもはるかに完全度の良い結晶を得た。また、彼らは(111)面が成長軸に平行な [110]種結晶では筋組織が容易に形成されることも見いだしている。このことは種結晶の転位がそのまま継承されるかどうかは別としても、なんらかの遺伝効果があることを示している。

転位継承を防ぐには、(1)種結晶の接合部の径を細くしかつ、(2)転位線が成長軸に対して大きな角度をなす高完全度種結晶を用いることによって、既存転位を結晶表面から grow-out させることが望ましいと考えられる。この考えをとり入れたブリッジマン・ルツボの形

* 秋田大学教授；鉱山学部冶金学科

** 秋田大学講師；鉱山学部冶金学科

Formation and Elimination of Dislocations in Melt-Grown Metal Crystals; Jirō Watanabé, Yuji Imashimizu (Department of Metallurgy, Mining College, Akita University, Akita)

1978年7月27日受理

† Cu, Ag よりもずっと細い。

図1 種結晶からの転位継承を避けるためのブリッジマン・ルツボ⁽⁵⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾.

状⁽⁵⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾を図1に示した. 図1(a)のルツボにより転位密度 $1.5 \times 10^8/\text{m}^2$ の亜境界を含まない $[100]\text{Cu}$ 結晶が育成され, これは接合部を細くしないときにくらべて転位密度が1桁以上低いことが報告されている⁽⁵⁾.

引上法においても結晶の一部を細くしてから直径を太くすると完全度の高いものが得られる. 図2に筆者ら⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾が引上げた $[111]\text{Cu}$ 結晶(直径 $\sim 10\text{ mm}$, 一樣直径部長さ $65\sim 70\text{ mm}$)の平均転位密度と種結晶接合径との関係を示したが, 接合径が細くなると転位密度が減少することがわかる. また, 無転位結晶はいずれも直径 $0.4\sim 1\text{ mm}$ のくびれを作ることによって得られている^{(2)(3)(6)\sim(10)}.

ところで, 転位継承の点だけから考えると面心立方結晶の方位としては, 転位線を含むすべり面が成長軸に対して大きな角度をなす $[100]$ 方位 (0.62 rad (35.26°)) が小さな角度の $[111]$ 方位 (0.34 rad (19.48°)) よりも有利なはずである. しかし, Kuriyama ら⁽²⁹⁾は引上法によって 1 mm 以下のくびれを作って転位密度 $10^7/\text{m}^2$ の Ni 結晶(直径 $2\sim 3\text{ cm}$)を得ているが, 同時に $[100]$ 方位より

図2 $[111]\text{Cu}$ 引上結晶の平均転位密度と種結晶接合径との関係(引上速度 $1/60\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, 回転速度 0.15 rps)⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾.

も $[111]$ 方位がずっと完全度が良いことを示している. このことはくびれの径を細めることによる完全度の向上を支配する因子として転位継承以外の因子が強く作用していることを示唆する.

Sworn および Brown⁽³⁾によれば, 引上げられている結晶の軸方向の温度勾配は

$$(\partial T/\partial z)_{\text{crystal}} = (A_{\text{neck}}/A_{\text{crystal}}) (\partial T/\partial z)_{\text{neck}} \quad (1)$$

によって与えられ, くびれとそれに引続いて成長する結晶の断面積比 $A_{\text{neck}}/A_{\text{crystal}}$ が小さい程結晶の温度勾配 $(\partial T/\partial z)_{\text{crystal}}$ が小さくなる. 彼らはくびれた径を細めることによって無転位結晶が得られる要因の1つはこの点にあると指摘している.

3. 熱応力による転位形成

成長結晶中に温度勾配がつくられると, 熱応力が発生して既存転位を増殖させる可能性があり, このことを示す多くの実験的証拠が提示されている. たとえば, Kuriyama ら⁽²⁹⁾によれば引上法によって育成した Cu や Ni 結晶にローマー型不動転位と湾曲した小傾角境界が形成され, そして結晶の最終的な完全度は転位の発生を抑制して不動化させるいくつかの因子によってきまると考えられているが, 応力を受けた結晶において転位が増殖した不動化することはよく知られた事実である.

成長結晶中の温度分布と熱応力については, これまで主として半導体結晶を対象にして研究されているが, 金属に対してもそれより類推することができる. まず, 引上法において成長しつつある円柱結晶の温度分布は軸対称の熱伝導方程式の近似解として Billig⁽³⁰⁾および Brice⁽³¹⁾によって求められている. 後者によれば,

$$T \approx (T_m - T_0) \{ [1 - (hr^2/2a)] / \{1 - (ha/2)\} \} \times \exp\{- (2h/a)^{1/2} \cdot z\}, \quad (2)$$

ここで, T_m は融点, T_0 は結晶の周囲温度, a は結晶半径, h は結晶表面の単位面積からの放射熱損失係数 $\epsilon = 4\sigma T^3$ (ϵ : 放射率, σ : ステファン・ボルツマン定数) と熱伝導度 K との比, $h = \epsilon/K$ である. 結晶の半径および軸方向の温度勾配は式(2)の偏微係数 $(\partial T/\partial r)$ および $(\partial T/\partial z)$ によってそれぞれ与えられるが, それらは $(T_m - T_0)$ すなわち結晶と周囲の温度差を小さくすると小さくなり, また h が小さいすなわち放射率が小さくかつ熱伝導度が大きい金属では小さくなる.

一方, 温度勾配と導入転位密度との関係について, Billig⁽³²⁾は温度勾配による結晶の湾曲の結果として導入される刃状転位の密度として

$$\rho = (\alpha/b) \cdot (\partial T/\partial r) \quad (3)$$

を与えている. ここで, α は熱膨張係数, b はパーガース・ベクトルの大きさである. Brice⁽³³⁾は引上法によって育成した GaAs 結晶の転位密度を測定し, その結果を式(2)による $(\partial T/\partial r)$ および $(\partial T/\partial z)$ と式(3)との相

互関係にもとづいて解析し、低転位密度の結晶を作るには $(\partial T / \partial r)$ と $(\partial T / \partial z)$ を小さくする必要があると結論している。

さらに、Avdonin ら⁽³⁴⁾ は引上げ中の $[111]$ GaAs 結晶の温度を測定し、それを初期条件として非定常熱伝導方程式を数値的に解くことによって温度分布を求めたのち熱応力場の計算も行い、導入転位密度との対応性を調べている。その結果によると、熱応力の分布は結晶の成長とともに複雑に変化するが、結晶の中心と周辺部において大きな熱応力が作用する。図 3 に最大の応力が作用する断面内の応力 (すべり系に働くせん断応力) と転位密度の分布を示したが、9 個のすべり系に作用する平均分解せん断応力 τ_3 の分布曲線が転位密度のそれとよく一致する。

図 3 $[111]$ GaAs 引上結晶の半径方向の熱応力と転位密度の対応⁽³⁴⁾
 τ_1 : 成長軸に対して傾斜した 6 個のすべり系に作用する応力
 τ_2 : 成長軸に対して垂直な 3 個のすべり系に作用する応力
 τ_3 : すべてのすべり系に作用する平均応力

このように、引上結晶中の温度勾配および熱応力の分布は単純ではないが、さきに述べたように金属はもともとそれらを小さくする性質をもっている。しかし、転位が増殖する分解せん断応力は金属では低い、たとえば Si (973 K) では 49~147 MPa であるに対し Cu (室温) では 0.147~0.294 MPa であるから温度勾配したがって熱応力をできる限り小さくすることが必要である。そのためには式 (2) によれば結晶とそのまわりの温度差を小さくすればよいから、結晶のまわりに放射熱遮蔽板あるいはアフター・ヒーターをおくか、あるいはルツボの形状を適当な形にする方法がとられている。図 4 に Sworn および Brown⁽³⁾ が無転位 Cu 結晶の製作に用いた装置の配置を示したが、黒鉛ルツボの壁を高くしかつその外側にアルミナシーすをはめ込んだものを使用している。

図 4 無転位 Cu 結晶の育成に用いられた引上炉の構造⁽³⁾。

このようにルツボ壁を融液表面よりある長さ高くすると結晶からの熱放射効率が小さくなり温度勾配も小さくなることが Arizumi および Kobayashi⁽³⁵⁾ の計算によって示されており、この点から上掲のルツボは合理的なものといえる。

引上結晶の温度勾配は上記以外の条件によっても変えられる。固液界面近傍に半径方向の温度勾配が存在すると界面は湾曲し、その湾曲度が大きくなると転位密度が増加する⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾ ので平面的な界面を作るのが望ましい。Arizumi と Kobayashi⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾ は Ge 結晶の引上げにおける界面形状と育成条件との関係について解析し、次の結果を得ている。(1) ガス雰囲気中で結晶を引上げるとその対流による熱損失によって界面は平面から大きくずれる。(2) 結晶が引上げられて長さをますと界面は平面に近づく。(3) 結晶径を太くするとある径までは湾曲度をますが、それをこえると逆に平面に近づく。(4) ルツボ温度を高くすると界面は融液に対して凹から凸にかわり、ある温度で平面になる。(5) 成長速度の増大による界面形状の変化はルツボ温度上昇によるその逆の関係にある。(6) ルツボを回転すると界面は平面に近づく。しかし、同方向の結晶回転も加えると凹面にする作用が加わり、また逆方向の結晶回転を与えるとその速度が小さければ平面にする傾向を生むが、大きいときには凹面にする。

金属においては放射率が小さくかつ熱伝導度が大きいため界面湾曲度は小さくなる。それは成長条件によって変えられることに注意しなければならない。

ところで、ブリッジマン法ではルツボ中にいれた融液をそのまま一端から結晶化させるので引上法と異なる熱的条件が存在する。Chang および Wilcox⁽⁴⁰⁾ ならびに Sen および Wilcox⁽⁴¹⁾ は一定温度の加熱部と冷却部をもつ縦型炉内にルツボをおいたときの固液界面の位置および形状におよぼす諸因子の効果を定常熱伝導方程式を数

值的に解くことによって検討している。その結果によると、成長速度が非常に緩やかなとき固液界面の位置が加熱部にあるときには界面は融液に対して凸になり、冷却部にあるときには凹になる。この界面の湾曲度はルツボ壁における熱伝達係数が小さく、結晶が細くそしてその熱伝導度が大きいほど大きい。また、界面はルツボの移動速度が大きくなると凹になる傾向がある。ルツボとしては結晶と同程度の熱伝導度のものを用いると界面形状に及ぼす影響が小さくなる。

しかしながら、ブリッジマン法によって結晶が育成されるとき温度分布、界面形状、熱応力ならびに転位密度との関係は実験的に全く調べられておらず、上述の効果の確証は得られていない。したがって、ここでは熱応力による転位導入を少なくするために用いられたブリッジマン・ルツボと炉について述べるにとどめる。図5はYoung および Savage⁽⁴⁾がCu結晶の育成に用いたルツボである。すなわち、グラファイトの外側にムライト管をはめ込むことによって半径方向の温度勾配を小さくし成長方向になるべく一様な熱流を得るように工夫されたものであって、彼らはこのルツボを用いて $10^7/\text{m}^2$ の転位密度の結晶を得た。また、Suga および Imura⁽⁴²⁾が $10^8 \sim 10^9/\text{m}^2$ の転位密度のAg結晶を育成した炉の構造を図6に示した。炉体を細くしかつルツボとの間を薄肉石英管を隔て接近させることによって半径方向の温度勾配をできる限り小さくするよう配慮されている。

4. 熱衝撃による転位形成

引上法においては種結晶の一部を融液につけることに

よって結晶育成を開始する。このとき冷たい種結晶が高温の融液に接触すると急激な温度変化にともなう熱応力によって種結晶中に転位が導入される⁽⁴¹⁾。これを避けるために種結晶をゆっくり融液表面上に降下させ、しばらく放置してから液面に接触させる方法がとられている。

また、結晶の成長中に引上速度および温度を急激に変えることも転位密度の増加をもたらす。とくに引上終了時には引上速度を徐々に大きくすることによって結晶を融液から切り離すことが必要である⁽⁴³⁾。

5. ルツボの拘束力による転位形成

ブリッジマン法では冷却過程におけるルツボと結晶の熱収縮の差による応力が転位形成の原因となる。したがって、ルツボとしては金属よりも熱膨張係数が小さくしかも反応しないものが望ましい。また、ルツボの内壁に凹凸があると、金属が凹部に侵入して自由な収縮が拘束されることになるので、ルツボとして緻密な材質のものを用い、内壁を平滑に仕上げる必要がある⁽¹⁹⁾。ルツボの内壁をなめらかにするには、ベンゼン焰あるいは天然ガスを吹きつけてすすをつけるかあるいはAquadag†を塗布して強い空気を吹込んで乾燥させることによって平滑な黒鉛膜をつくる方法がある。

ルツボの拘束力を避けるためにとくに考案された方法としてソフトモールド法^{(43)~(45)}がある。これは図7のようにインゴットの周囲をアルミナあるいはグラファイトの微粉末でかたく埋めたものである。Znでは $4 \sim 9 \times 10^8/\text{m}^2$ の転位密度のものが作られている⁽⁴⁵⁾。ただ、結晶中に微粉末をまき込むおそれがないわけではない⁽¹⁸⁾。

図5 低転位密度Cu結晶の育成に用いられたブリッジマン・ルツボ⁽⁴⁾。

図6 低転位密度Ag結晶の育成に用いられたブリッジマン炉⁽⁴²⁾。

図7 ルツボの拘束応力を避けるソフト・モールド⁽⁴³⁾。

† コロイダル・カーボンの商品名。

6. 不純物の偏析による転位形成

成長結晶中に不純物原子が偏析すると、格子定数の局所的な変化にともなう弾性ひずみを生じ、それを打消すように転位が形成される可能性がある。

よく知られているように、偏析の理論によると不純物濃度 C_0 の一様寸法の棒が一方向凝固するとき、凝固後の棒には図 8 に示すような不純物分布がつくられる。曲線 (a) は融液が攪拌されていないで融液中の不純物原子の輸送が拡散だけで行われている場合⁽⁴⁶⁾であり、曲線 (b) は攪拌されていて固液界面近傍の境界層においてのみ拡散支配である場合⁽⁴⁷⁾に対応する。Friedel⁽⁴⁸⁾によると、曲線 (a) の分布がつくられるときには、その初期遷移部分の濃度勾配の変化によって生ずる弾性ひずみを打消すように刃状転位網が形成され、その転位密度は単純立方結晶において、

$$\rho = (1/a^2) (da/dC_0) (1-k) k C_0 R/D \approx 10^{16} C_0 R (m^{-2}) \quad (4)$$

ただし、 C_0 は初期濃度、 k は分配係数、 D は融液中の不純物の拡散係数 (m^2/s)、 R は成長速度 (m/s) である。すなわち、 $C_0=10^{-4}$ および $R=10^{-5} m/s$ のとき $\rho \approx 10^7/m^2$ の転位が導入されることになる。曲線 (b) の分布に対する評価はなされていないが、同様に転位を導入することになるし、また半径方向の濃度勾配の変化や成長途中において成長速度を変化させたときの溶質分布の変化も転位を形成する⁽⁴⁹⁾。

これに対して、Tiller⁽⁵⁰⁾は固液界面が稠密原子面の層板構造をなすという実験事実にもとづいて、図 9 のように層状に偏析した不純物によるひずみを緩和するように正負の刃状転位が導入されると考えた。この機構による転位密度は

$$\rho \approx -4 k G |\Delta r| \cos \theta / m r_s^2 \quad (5)$$

によって与えられる。ここで、 G は融液の温度勾配 (K/m)、 r_s は母金属の原子半径 (m)、 Δr は母金属と不純物の原子半径の差 (m)、 m は液相線勾配 (K)、 θ は層板と結晶の成長軸とのなす角度である。Cu 結晶中に不

図 8 一方向凝固した金属中の不純物分布。
(a) 融液無攪拌, (b) 融液攪拌

† 固溶体として結晶にとけ込む。

純物として Al が含まれるときには、 $G=10^3 K/m$, $m=-1.3 K/\text{原子}\%$, $r_s=2.55 \times 10^{-10} m$, $|\Delta r|=0.30 \times 10^{-10} m$, $k=0.7$, $\theta \approx 0 \text{ rad}$ として $\rho \approx 10^{10}/m^2$ となる。

図 9 不純物の層板状偏析によって導入される転位配列⁽⁵⁰⁾。

また、組成的過冷却がおこる成長条件下では不純物は成長方向に伸びた多角柱の網目の境界に偏析し、このセル境界には図 10 のような転位配列が作られると考えられている。そしてこの境界の転位密度は前述の偏析によるものよりも 1~2 桁高くなると見積もられている⁽⁴⁸⁾⁽⁵⁰⁾。

図 10 不純物のセル状偏析によって導入される転位配列⁽⁵⁰⁾。
(a) セル断面, (b) 柱状断面

以上の機構のうち層状偏析による転位導入については NaCl 結晶⁽⁵¹⁾に、またセル状偏析によるものは NaCl⁽⁵¹⁾ および Ge⁽⁵²⁾においてそれぞれ実験的証拠が得られている。セル状偏析による転位導入は組成的過冷却を生じないように結晶を成長させることによって避けられるが、その他のものは母金属と不純物の格子定数ないし原子半径が異なるときにはたとえそれが少量であっても転位の導入は避けられないことになる。このことは合金においては高完全度結晶が得られにくいことにもつながるので、Ag-Sn (0~3 原子%) では偏析を生じない再結晶法によって高完全度結晶をつくる試みがなされている⁽⁵³⁾。しかし、Cu-Ni⁽⁵⁴⁾, Ag-In⁽⁴²⁾, Ag-Sn⁽⁴²⁾ 合金では凝固法によって $\rho \approx 10^8/m^2$ という上述の考えによるよりもずっと低い転位密度の結晶が得られていることからすると、凝固後の冷却過程において不純物(溶質)原子の拡散

による均一化がおこり、自由にされた正負刃状転位は合体消滅するものと考えられる。したがって、不純物の偏析による転位を除くには結晶育成後の均質化焼鈍が有効である⁽⁴²⁾。

7. 不純物粒子による転位形成

結晶が成長しつつあるとき融液中の不純物粒子が固液界面によって捕獲され、それと母結晶との mismatch ないしひずみによって転位が形成される可能性が指摘されている⁽⁵⁵⁾。この機構によれば転位は不純物粒子のまわりに形成されることになるが、著者ら⁽²⁶⁾はブリッジマン法によって育成した Cu-0.05~0.1 原子% Al 結晶に $1.2\sim 2.6\times 10^7/\text{m}^2$ の転位ロゼットを見だししており、類似の転位パターンが Cu 結晶にも観察されている⁽⁴⁾⁽¹⁶⁾。

純 Cu 結晶では微量酸素を含む雰囲気中で焼鈍しただけでも Cu_2O 粒子が表面に形成され、そのまわりに転位クラスターを生ずるという報告がある⁽⁵⁶⁾。このように、不純物粒子による転位の成因としてははじめから結晶中に含まれるものによるものと成長あるいは冷却過程に形成されるものによるものがあり、後者に属するものとしてはルツボからの不純物混入もある。これらの 2 次的な成因を抑制するためにはルツボとして高純度のしかも十分に清浄化したものを用い、酸素量をできるだけ少くした (1 ppm 以下) のガスあるいは高真空中 ($7\times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下) で結晶を育成する必要がある。また、引上法では融液表面に浮遊する酸化粒子との衝突も転位導入の原因となる⁽³⁾から、引上げに先立って温度を少し高めてそれを飛散させることがしばしば行われる。

なお、筆者ら⁽²⁶⁾が作った Cu-希薄 Al 結晶は転位ロゼットを含んでいたが、総転位密度は同一条件の下で育成した純 Cu 結晶よりもひくく、しかも転位ロゼットは高温焼鈍によって消滅した。

8. そ の 他

これまでに述べた転位導入の機構は既存転位の伝播、および増殖ならびに不純物によるものであって、結晶の成長過程そのものに成因の本質があるものではない。成長過程に成因の本質を求めるものとしては過剰空孔の集合圧壊説⁽⁵⁷⁾⁽⁵⁸⁾と融液欠陥継承説⁽⁵⁹⁾がある。

過剰空孔の集合圧壊説は結晶の冷却過程において過飽和となる空孔が集合し、さらにそれが圧壊して臨界寸法の転位ループを核形成したのち空孔を吸収して成長するとするものである。この考えにはいくつかの問題点があり反論⁽⁶⁰⁾⁽⁶¹⁾とそれを支持する修正論⁽⁵⁸⁾が提出されてきた。この考えを支持する Elbaum⁽⁶²⁾によれば、Si や Ge ではふつう無転位とはいっても直径 $1.5\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の転位ループを含むものであり、ただそれらが小さいため

に検知されていないだけであるとしていた。最近になって、電子顕微鏡によって Elbaum が指摘する大きさの intrinsic な転位ループが無転位 Ge 結晶中に、また extrinsic な転位ループが無転位 Si 結晶中にそれぞれ観察されるにいたった⁽⁶³⁾。このようなことから、半導体結晶では過剰点欠陥の凝集によるという考えが有力視されている。

一方、無転位 Cu 結晶においても $10\text{ }\mu\text{m}$ の大きさの空孔クラスターが 1 m^3 当り 10^{12} 個も存在することが観察されており⁽²⁾、それらが単なる空孔の集合したものであるかあるいは転位ループを形成したものであるかの確認はなされていない。Elbaum⁽⁶²⁾の評価からするとそれを転位ループであるとするにはあまりに小さすぎることにになり、今後詳細に検討される必要がある。

また、転位が過剰点欠陥の集合によって作られるとするならば、それらが集合することなく結晶表面に抜け出るようにすれば無転位結晶が得られるはずである。Howe および Elbaum⁽⁶⁴⁾によればその条件は結晶径を細くしかつ緩やかに成長させることであり、彼らは引上法によって Al 結晶を $17\sim 67\text{ }\mu\text{m/s}$ の速度でしかも直径が次第に細くなるように成長させ、直径 0.3 mm 以下に無転位部分を得た。したがって、種結晶の接合部を細めることはこのような考え方からも高完全度化に有利になる。

一方、融液欠陥継承説は液体構造を特徴づける固有の欠陥として転位を考え、それが凝固によって結晶中にひきつがれるとともに冷却過程における結晶回復によって合体消滅あるいは再配列をおこして最終の転位分布に到達するとするものである。この説によると、金属では $10^7/\text{m}^2$ 以下の転位密度は得られない⁽⁵⁹⁾ ことになるが、実験との対応の面において十分に検討されていないので、ここではこれ以上触れないことにする。

9. む す び

凝固法によって高完全度金属結晶を作るための条件を転位導入の要因に注目して概観してきた。転位導入の要因はいろいろあり、多くの考えと実験的証拠が提示されているが、いまだ完全な理解に達してはいない。しかしながら、現在 $10^7\sim 10^8/\text{m}^2$ の転位密度の金属結晶を得ることはそれ程困難ではなく、それを得るための要点は次のようである。(1) 金属、ルツボおよびガスなどの育成材料は純粋なものを用い、清浄な炉内で育成を行なう。(2) ルツボの形状と仕上げを適当にする。(3) 種結晶の方位を適当にえらび、結晶との接合部を 1 mm 以下の径にする。(4) 結晶の温度勾配をできる限り小さくし、緩やかな一定速度で成長させる。(5) 温度変動を避ける。

また、引上法を用いることによって金属の無転位結晶

とよばれるものが得られているが、それらは微小な欠陥を含まないとはいいきれないもので、むしろ Ge や Si 結晶の例からすると微小転位ループを含む可能性が高い。このような欠陥の性状や成因に関する詳細な研究が微視的にも転位を含まない金属結晶の製作法の確立と転位の起源の解明に結びついているものと考ええる。

文 献

- (1) W.C.Dash : J. Appl. Phys., **29**(1958), 736.
- (2) H. Fehmer and W. Uelhoff : J. Crystal Growth, **13/14**(1972), 257.
- (3) C.H. Sworn and T.E. Brown : J. Crystal Growth, **15**(1972), 195.
- (4) F.W. Young Jr. and J.R. Savage : J. Appl. Phys., **35**(1964), 1917.
- (5) L.D. Dyer : J. Appl. Phys., **36**(1965), 301.
- (6) B.K. Tanner : J. Crystal Growth, **16**(1972), 86.
- (7) K. Kamada and B.K. Tanner : Phil. Mag., **29**(1974), 309.
- (8) I. Buckley-Golder : J. Crystal Growth, **40**(1977), 189.
- (9) B. K. Tanner : Z. Naturforsch., **28 a**(1973), 675.
- (10) H. Naramoto and K. Kamada : J. Crystal Growth, **30**(1975), 145.
- (11) B. Nøst : Phil. Mag., **11**(1965), 183.
- (12) E. Nes and B. Nøst : Phil. Mag., **13**(1966), 855.
- (13) 北島貞吉, 太田道雄, 海江田弘也 : 日本金属学会誌, **32**(1968), 164.
- (14) 長谷川 正, 石井良知, 辛島誠一 : 日本金属学会誌, **33**(1969), 1337.
- (15) S. Otake, N. Matsuno and S. Koike : Japan. J. Appl. Phys., **14**(1975), 923.
- (16) 鈴木 平, 井村 徹 : 日本物理学会誌, **19**(1964), 731, 796.
- (17) 井村 徹 : 日本金属学会会報, **4**(1965), 693.
- (18) 井村 徹 : 結晶成長, 金属物性基礎講座 **17**, 日本金属学会編, 丸善, (1975), 69, 273.
- (19) S. Saimoto : 日本結晶学会誌, **16**(1974), 223.
- (20) 鈴木秀次編 : 格子欠陥, 実験物理学講座 **11**, 共立出版, (1978), 29, 61, 81, 111, 135.
- (21) 鎌田耕治 : 日本金属学会会報, **14**(1975), 521.
- (22) C. Elbaum : *Progress in Metal Physics*, vol. 8, Ed. by B. Chalmers, Pergamon, (1959), 203.
- (23) W.A. Tiller : *The Art and Science of Growing Crystals*, Ed. by J.J. Gilman, John Wiley & Sons, New York, (1963), 276.
- (24) 井上哲夫, 渡辺慈朗, 三浦恒雄, 山本美喜雄 : 日本金属学会誌, **36**(1972), 256.
- (25) E. Kuramoto and H. Suzuki : Trans. JIM, **17**(1976), 683.
- (26) J. Watanabe, Y. Imashimizu, N. Nagumo and K. Tsukamoto : J. Crystal Growth, **24/25**(1974), 414.
- (27) 渡辺慈朗, 真下一夫 : 日本結晶成長学会誌, **1**(1974), No. 2, 93.
- (28) 渡辺慈朗, 奥村 健 : 日本結晶成長学会誌, **3**(1976), No. 3, 14.
- (29) M. Kuriyama, W. Boettinger and H. Burdette : J. Crystal Growth, **43**(1978), 287.
- (30) E. Billig : Proc. Roy. Soc., **A235**(1956), 37.
- (31) J.C. Brice : J. Crystal Growth, **2**(1968), 395.
- (32) E. Billig : Proc. Roy. Soc., **A 229**(1954), 346.
- (33) J.C. Brice : J. Crystal Growth, **7**(1970), 9.
- (34) N. A. Avdonin, S. S. Vakhrameev, M.G. Mil'vidskii, V. B. Osvenskii, B. A. Sakharov, V. A. Smirnov and Yu. F. Shchelkin : Soviet Phys.-Doklady, **16**(1972), 772.
- (35) T. Arizumi and N. Kobayashi : J. Crystal Growth, **13/14**(1972), 615.
- (36) F.D. Rosi : RCA Rev., **19**(1959), 349.
- (37) T. Inoue : Trans. JIM, **17**(1976), 227.
- (38) T. Arizumi and N. Kobayashi : Japan. J. Appl. Phys., **8**(1969), 1091.
- (39) N. Kobayashi and T. Arizumi : Japan. J. Appl. Phys., **9**(1970), 361, 1255.
- (40) C.H. Chang and W.R. Wilcox : J. Crystal Growth, **21**(1974), 135.
- (41) S. Sen and W.R. Wilcox : J. Crystal Growth, **28**(1975), 36.
- (42) H. Suga and T. Imura : Trans. JIM, **17**(1976), 605.
- (43) T.S. Noggle : Rev. Sci. Instr., **24**(1953), 184.
- (44) J. Meissner : Z. Metallk., **50**(1959), 207.
- (45) C.K. Chung and W.T. Taylor : J. Appl. Phys., **35**(1964), 731.
- (46) W.A. Tiller, J.W. Rutter, K.A. Jackson and B. Chalmers : Acta Met., **1**(1953), 428.
- (47) J.A. Burton, R.C. Prim and W.P. Slichter : J. Chem. Phys., **21**(1953), 1987, 1991.
- (48) J. Friedel : *Dislocations*, Pergamon, Oxford, (1964), 206.
- (49) A.J. Goss, K.E. Benson and W.G. Pfann : Acta Met., **4**(1956), 332.
- (50) W.A. Tiller : J. Appl. Phys., **29**(1958), 611.
- (51) P.G. Deo and S.D. Sharma : Phil. Mag., **10**(1964), 423.
- (52) W. Bardsley, J.B. Mullin and D.T.J. Hurle : *The Solidification of Metals*, The Iron and Steel Institute, London, (1967), 93.
- (53) B. Pichaud, F. Minari and J. Bernardini : J. Crystal Growth, **43**(1978), 273.
- (54) T. Suzuki and T. Ishii : Trans. JIM, **9**(1968), suppl., 687.
- (55) K.A. Jackson : Phil. Mag., **7**(1962), 1615.
- (56) F.W. Young Jr. : *Direct Observation of Imperfections in Crystals*, Interscience, New York, (1961), 103.
- (57) G. Schoeck and W.A. Tiller : Phil. Mag., **5**(1960), 43.
- (58) G.F. Bolling and D. Fainstein : Phil. Mag., **25**(1972), 45.
- (59) 大川章哉, 黒田登志雄 : 固体物理, **4**(1969), 185.
- (60) K.A. Jackson : Phil. Mag., **7**(1962), 1117.
- (61) 大川章哉 : 結晶成長, 応用物理学選書 **2**, 裳華房, (1977), 101.
- (62) C. Elbaum : Phil. Mag., **5**(1960), 669.
- (63) A.J.R. de Kock : *1976 Crystal Growth and Materials*, Ed. by E. Kaldis and H.J. Sheel, North-Holland, Amsterdam, (1977), 661.
- (64) S. Howe and C. Elbaum : Phil. Mag., **6**(1961), 1227.