

亜鉛結晶における不純物下部組織の転位模型

三 栗 谷 信 雄

物 理 学 教 室

(1967年9月11日 受理)

Dislocation Model of Impurity Substructure in Zinc Crystals

Nobuo MIKURIYA

Department of Physics

(Received September 11, 1967)

Impurity substructures have been observed in zinc single crystals grown from the melt containing the lead as impurity, and they appeared as three different kinds of patterns corresponding to the directions of crystal growth. Assuming that these substructures are formed by the impurity precipitation at dislocation walls and that the dislocations introduced in time of crystal growth take the definite distribution related to growth directions of crystals, an interpretation is made on these observed facts.

As a result of some considerations, three different kinds of patterns of impurity substructures can be described in terms of the minimum energy configuration of dislocations in crystals.

1. 緒 論

融液から凝固して成長した金属結晶が、しばしば、セル構造またはデンドライト構造をとることはよく知られている。それらの一般的な解釈は Chalmer¹⁾ によって与えられているが、特に、セル構造形成の機構は Tiller²⁾ によって討論され、結晶成長時における固相と液相の界面の特別な形を仮定して、融液内の不純物原子の拡散によって定性的に説明された。

亜鉛結晶については、断面が六角状のセル構造および六角形の細長く伸びた形のセル構造が観察された³⁾。また、下部組織の形成機構を明らかにするために、下部組織の形成に対する不純物の効果、成長速度の効果、結晶の成長方向と下部組織の配置の関係などが実験的に研究された⁴⁾。その結果の1つとして、不純物を相当量含有する場合には、不純物原子の集積した副粒界が下部組織として観察され、この粒界面の配置は、結晶の成長方向によって顕著な変化を受けることが認められた。結晶成長の際に転位が導入される可能性は Tiller²⁾ によって考察されている。これらの転位の一部は再配列によって正負たがいに消滅するであろうが、最後に結晶内に残る

ものは、その歪エネルギーを最小にするような配置をとることが予想される。

鉛を不純物として含む亜鉛結晶において観察された不純物の集積した副粒界⁴⁾が、転位の配列した転位壁に不純物が偏析して生じたものであると考えるならば、結晶の成長方向と粒界の配置との関係は、それぞれの成長方向に対応して、エネルギー最小なる粒界が形成されることで説明することが可能である。いくつかの仮定を導入してこの考察を試みるのが、本論文の目的である。

2. 観察結果⁴⁾

いくつかの結晶学的な成長方向をもった単結晶棒が、1.8~72 mm/h の間の成長速度にて製作された。そして下部組織の幾何学的な形状ならびにその配置と、結晶の成長方向との間の関係が調べられた。不純物として鉛が添加されたが、結晶の成長速度 R が、 $R \geq 5.4$ mm/h で、鉛の含有量の割合 c が、 $c < 0.1\%$ のとき、観察される下部組織は、結晶の成長方向と結晶の〔0001〕方向とのなす角を α とすれば、(Fig. 1 参照) この α の大きさによって三つの型に分類される。これらを A, B, C 型

と名付け、Fig. 2(a), (b), (c)に示す。各型の特徴はつきのようなものである。

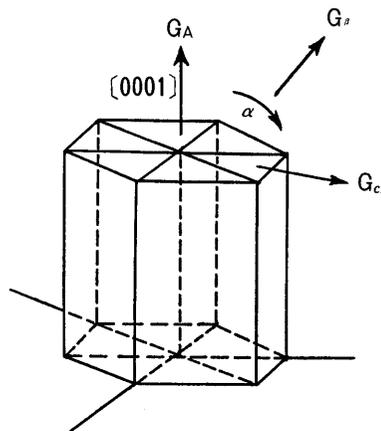


Fig. 1 Relation between crystallographic axis of h.c.p. lattice and growth direction of crystal.

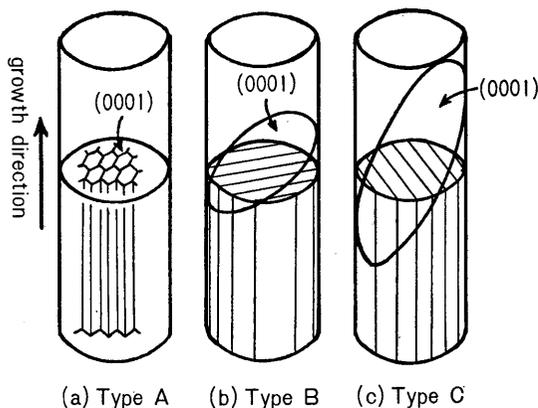


Fig. 2 Schematic representations of three different types of impurity substructure.

A型： α が $0^\circ \sim 30^\circ$ の範囲において形成される。下部組織は、その軸が結晶の成長方向にほぼ平行である六角柱の束よりなっていて、各柱面が不純物の偏析した副粒界よりなる。

B型： α が $30^\circ \sim 40^\circ$ の範囲において形成される。下部組織は、結晶の成長方向に平行で(0001)面に直交するように配置された板のセットよりなっている。この板が不純物の偏析した副粒界である。

C型： α が $40^\circ \sim 90^\circ$ の範囲において形成される。下部組織は、結晶の成長方向に平行で、B型の板に直交するように配置された板のセットよりなっている。この板の性質はB型のそれに全く類似する。

3. 計算上の仮定

不純物の偏析した副粒界の粒界エネルギーの計算のために、粒界を構成する転位群の性質を決定する必要がある。そのためにつきのような仮定を設定する。

仮定〔1〕：不純物の偏析した副粒界は、純刃状転位の配列よりなる小傾角粒界である。

この仮定は、下部組織をなしている粒界が不純物と非常に強い相互作用をもっていること、および、稠密六方型格子の結晶においては、面心立方型結晶におけるような安定な転位の網目構造の可能性が少いこと⁵⁾から許されるであろう。

仮定〔2〕：粒界の回転軸は、結晶の成長方向に平行または垂直であって、粒界を構成する転位は適当なすべり面をもつ。

構成転位は、粒界の構成に際してすべり運動を必要とする故に、低指数のすべり面上に存在することが要求される。

仮定〔3〕：粒界の傾角は、どの粒界も同じであると考える。また、粒界エネルギーは、その弾性部分のみを比較する。すなわち、粒界エネルギー $E = E_0\theta(A - \log\theta)$ ⁶⁾の E_0 のみをとりあげて比較する。この式の θ は粒界の傾角であり、 A は転位の芯部の原子的な歪エネルギーに関する量である。

4. 粒界の転位模型

以上の仮定のもとに、結晶の成長方向が〔0001〕方向から傾くにしたがって考えられる粒界の転位模型を設定する。Fig. 1に示したように、結晶の成長方向と〔0001〕方向とのなす角を α とし、 $\alpha = 0$ のときの成長方向を G_A 、 α が $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ の範囲のときの成長方向を一般に G_β 、 $\alpha = 90^\circ$ のときのそれを G_C とする。

成長方向 G_A の場合：仮定〔1〕、〔2〕を満足する粒界の転位模型として、Fig. 3(a)、Fig. 3(c)に示すものが考えられる。Fig. 3(a)に示す転位の配列は、 $(2\bar{1}10)$ 、 $(11\bar{2}0)$ 、 $(\bar{2}110)$ なる三つの等価な粒界面を形成し、これらは粒界エネルギーも全く等しいので、三つの粒界面は 120° の交角で接し、六角柱のセルを形成することが期待される。Fig. 3(c)についても全く同様なことが云える。

成長方向 G_β の場合：仮定〔1〕、〔2〕を満足する粒界は、Fig. 3(b)、Fig. 3(d)に示すものが考えられる。まずFig. 3(b)に示すような転位の配列は、 $(2\bar{1}10)$ なる粒界面を形成し、その構成転位は $(0\bar{1}11)$ なるすべり面上にある。したがって、仮定にしたがうためには、 $\alpha \approx 28^\circ$ の場合のみ考慮の対象になる。 $\alpha \approx 28^\circ$ 以外の成長方向の場合には、それに対応する粒界面は適当な構成転位を有しないので、存在しないと考えられる。 $\alpha \approx 28^\circ$ の成長方向を G_B とする。Fig. 3(d)に示すものは非対称傾角粒界⁶⁾であって、バーガースペクトルの異なる2種の刃状転位からなり、 $(1\bar{2}1l)$ および $(\bar{1}12l)$ なる二つの等価な粒界面を形成する。よって成長方向が G_β の場合、

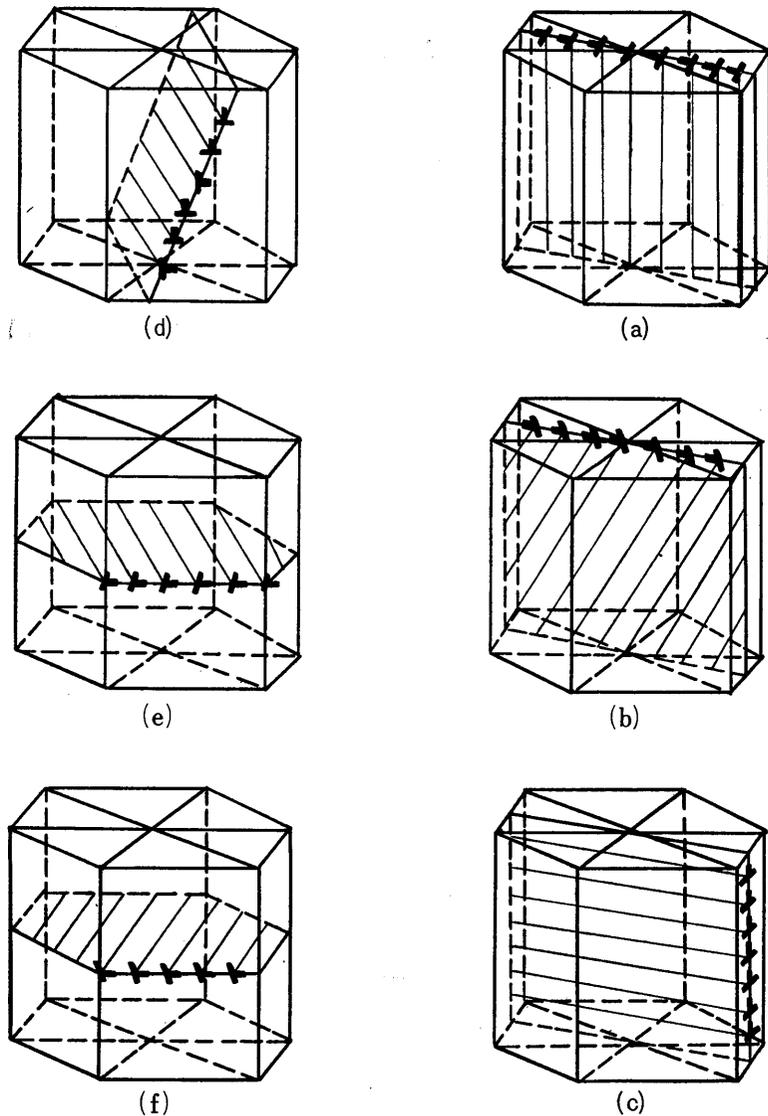


Fig. 3 Dislocation models of impurity substructures.

$\alpha \approx 28^\circ$ の場合には、Fig. 3(b) と Fig. 3(d) とのいずれかエネルギーの低い粒界が優先的に出現することが期待され、その他の α のときには Fig. 3(d) の粒界が形成されるであろう。

成長方向 G_C の場合：この場合には、Fig. 3(a), (c), (e), (f) に示す粒界が考えられる。そして、これらの中で最小エネルギーを有する粒界が出現するであろう。

ここに導入された6種の粒界の中で、Fig. 3(a), (b), (c) に示すものは、それぞれ G_A , G_B , G_C なる成長方向の場合にのみ考えられる。また、Fig. 3(d) の構成転位は、Fig. 3(c) と Fig. 3(e) との構成転位がある割合で交互に配置されたものであって、これら3種の粒界は、Fig. 3(c) の型から出発して Fig. 3(d) を経て Fig. 3(e) に至るまで、連続的にすべての成長方向に対応することができる。

5. 粒界エネルギーの計算

粒界エネルギーの計算は、粒界面を構成する転位の弾性エネルギーの計算から出発する。そのため、六方稠密構造の異方性を考慮に入れて、Eshelby の方法⁷⁾ にしたがって計算を行なう。

一般に異方性弾性体の中においては、歪力と歪の関係を表わすフックの法則は、弾性定数の間の関係を考慮すると、21個の弾性定数を含む。いま、転位線の方向を z 方向にとり、 z 変位のない平面問題と考えるならば、

$$e_{zz} = e_{yz} = e_{xz} = 0 \dots\dots\dots(1)$$

を用いて、歪力と歪の関係式は、

$$\left. \begin{aligned} e_{xx} &= S_{11}\widehat{xx} + S_{12}\widehat{yy} + S_{16}\widehat{xy} \\ e_{yy} &= S_{21}\widehat{xx} + S_{22}\widehat{yy} + S_{26}\widehat{xy} \\ e_{xy} &= S_{61}\widehat{xx} + S_{62}\widehat{yy} + S_{66}\widehat{xy} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(2)$$

となる。ここで

$$S_{ij} = S_{ji} \dots\dots\dots(3)$$

である。すなわち、弾性定数は6個となる。いま、異方性をとり入れた平面問題の歪力関数として、

$$\chi = \frac{1}{2} \sum A_n \log Z_n \quad (n=1, 2) \dots\dots\dots(4)$$

を用いる⁸⁾。A_nは複素定数であり、Z_nはつぎのように6個の弾性定数と関係する量である。

$$Z_n = x + i\lambda_n y \dots\dots\dots(5)$$

iは複素記号であり、λ_nはつぎのような量である。

$$\left. \begin{aligned} \lambda_n &= \frac{1 - \gamma_n - i\delta_n}{1 + \gamma_n + i\delta_n} \\ \gamma_n &= \frac{\alpha_n - 1}{\alpha_n + 1 + 2\left(\alpha_n - \frac{1}{4}K_n^2\right)^{\frac{1}{2}}} \\ \delta_n &= \frac{-K_n}{\alpha_n + 1 + 2\left(\alpha_n - \frac{1}{4}K_n^2\right)^{\frac{1}{2}}} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(6)$$

そしてさらに、つぎの関係によって弾性定数と関連づけられる。

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 + \alpha_2 + K_1 K_2 &= \frac{2(S_{12} + S_{66})}{S_{22}} \\ K_1 + K_2 &= -\frac{2S_{26}}{S_{22}} \\ K_1 \alpha_2 + K_2 \alpha_1 &= -\frac{2S_{16}}{S_{22}} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(7)$$

Z方向に存在する転位によるすべり面上での歪力は、上のように定めた歪力関数χから、

$$\bar{x}y_0 = -\left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial x \partial y}\right)_{y=0} = \frac{b}{2\pi} \frac{K}{x} \dots\dots\dots(8)$$

として求めることができる。ここでKは、

$$K = \begin{pmatrix} \lambda_{1r} & \lambda_{2r} & -(\lambda_{1i} - \lambda_{2i}) \\ \lambda_{1i} & \lambda_{2i} & (\lambda_{1r} - \lambda_{2r}) \\ D_{1r} & D_{2r} & (D_{1i} - D_{2i}) \\ \lambda_{1r} & \lambda_{2r} & -(\lambda_{1i} - \lambda_{2i}) \\ C_{1i} & C_{2i} & (C_{1r} - C_{2r}) \\ D_{1r} & D_{2r} & (D_{1i} - D_{2i}) \end{pmatrix} \dots\dots\dots(9)$$

であって、添字のrは複素量の実数部を、iは虚数部を示す。また、C_n, D_nはつぎに示すような複素量である。

$$\left. \begin{aligned} C_n &= S_{11}\lambda_n^2 - S_{12} + i\lambda_n S_{16} \\ D_n &= \lambda_n^{-1}(S_{12}\lambda_n^2 - S_{22} + i\lambda_n S_{26}) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(10)$$

Kは、α_n, K_nを決定するときの条件によって、つぎの場合には簡単となる。すなわち、

$$S_{16} = S_{26} = 0 \text{ で } (2S_{12} + S_{66})^2 > 4S_{11}S_{22} \text{ のとき,}$$

$$K = [S_{11}\{(2S_{12} + S_{16}) + 2(S_{11}S_{22})^{\frac{1}{2}}\}]^{-\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(11)$$

$$S_{16} = S_{26} = 0 \text{ で } (2S_{12} + S_{66})^2 = 4S_{11}S_{22} \text{ のとき,}$$

$$K = \frac{1}{2S_{11}} \dots\dots\dots(12)$$

転位の弾性エネルギーは、Z方向の転位の単位長さあたり、

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{2} \int_{r_0}^{r_1} \{x\widehat{y}_0(u_1 - u_2) + y\widehat{y}_0(v_1 - v_2)\} dx \\ &= \frac{b^2 K}{4\pi} \log\left(\frac{r_1}{r_0}\right) \dots\dots\dots(13) \end{aligned}$$

となる。積分限界は、転位の周りの弾性場の範囲を示し、u, vは転位の周りの物質のx方向、y方向の変位を示す。粒界の単位面積あたりのエネルギーは、

$$E = \frac{bK}{4\pi} \theta (A - \log \theta)$$

で与えられる。この式で、θは傾角の大きさ、Aは転位の芯部の乱れに關係する量である。3.に設定した仮定によって、粒界エネルギーとして $\frac{bK}{4\pi}$ を比較する。

Fig. 3に示した6種の粒界について、その構成転位のすべり面、すべり方向、Kの値、これらの転位によって構成される粒界の回転軸、粒界面、 $\frac{bK}{4\pi}$ の値を表に示す。この表の中で、(d)の粒界は2種の構成転位の割合によって〔0001〕方向に対して任意の傾きをとる。粒界面の〔0001〕方向からの傾きの角がφである。表に見られるように、エネルギー因子Kの値は転位の存在する面および方向によって値が異なる。(a), (b), (c)を一つの系

構成転位および粒界面の諸量

型	構成転位			粒 界		
	すべり面	すべり方向	K × 10 ⁻¹¹ dyne/cm ²	回 転 軸	粒 界 面	$\frac{bK}{2\pi} \times 10^{-3}$ erg/cm ²
a	(0 1 $\bar{1}$ 0)	[2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0]	7.92	[0 0 0 1]	(2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0)	1.67
b	(0 $\bar{1}$ 1 1)	[2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0]	9.00	[0 1 $\bar{1}$ l]	(2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0)	1.90
c	(0 0 0 1)	[2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0]	12.5	[0 1 $\bar{1}$ 0]	(2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0)	2.64
d	(0 0 0 1) (1 $\bar{2}$ 1 0)	[1 $\bar{2}$ 1 0] [0 0 0 1]	12.5 3.53	[1 0 $\bar{1}$ 0]	(1 $\bar{2}$ 1 l)	2.64cosφ + 1.38sinφ
e	(1 $\bar{2}$ 1 0)	[0 0 0 1]	3.53	[1 0 $\bar{1}$ 0]	(0 0 0 1)	1.38
f	(0 1 $\bar{1}$ 0)	[0 0 0 1]	3.53	[1 0 $\bar{1}$ 0]	(0 0 0 1)	1.38

列, (c), (d), (e)を他の一つの系列として考えるとよい。(f)はこれらの系列に属さないが, $\frac{bK}{2\pi}$ の値は(e)と同じになる。二つの系列の $\frac{bK}{2\pi}$ をグラフに示したものがFig. 4である。(a), (b), (c)は連続的な値はとり得ない。(c), (d), (e)は連続的な値をとることのできる系列である。

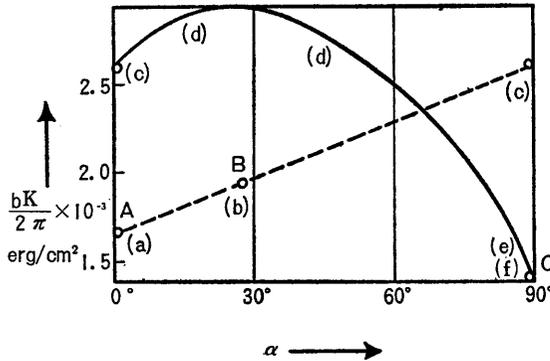


Fig. 4 Energy of impurity substructures, calculated by the dislocation model.

6. A, B, C型出現の解釈

結晶の成長方向が G_A , G_B , G_C に対応して, 成長方向に垂直な断面における不純物粒界の様子がA, B, C型と変化する事実はつぎのように理解できる。Fig. 4で G_A の場合(a), G_B の場合(b), G_C の場合(e)または(f)が低エネルギー粒界であることがわかる。(a)は六角形に連結される粒界でA型に一致する。(b)は(0001)面と, 結

晶成長方向に垂直な断面との交線に対して垂直な粒界であって, これはB型に一致する。また, (e)または(f)は(0001)面と, 結晶の成長方向に垂直な断面との交線に対して平行な粒界であってC型に対応する。さらに, G_B の範囲において, α が小なるときには(0001)面と結晶成長方向に垂直な断面との交線に対して平行な粒界成分が多いと云う観察事実は, G_B の範囲では, $\alpha \approx 28^\circ$ を除いて(d)のみが可能であるということから説明できる。

7. 結語

観察事実を定量的に検討する一つの試みとして, いくつかの仮定を導入して問題を単純化し, 純刃状転位によって構成される粒界の弾性エネルギーを比較した。不純物の偏析によって粒界エネルギーがどのような変化を受けるかは, 今後に残された問題である。有益な討論を頂いた広島大学理学部微晶研究施設の吉田鎬教授ならびに桐谷道雄博士に感謝する。

References

- 1) B. Chalmers : Principles of Solidification, John Wiley & Sons, New York (1964) 154.
- 2) W. A. Tiller : J. appl. Phys., **4** (1958) 611.
- 3) K. F. Hulme : Acta Met., **2** (1954) 810.
- 4) M. Kiritani, S. Yoshida & N. Mikuriya : Japan. J. appl. Phys., **2** (1963) 595.
- 5) S. Amelincks : Phil. Mag., **1** (1956) 269.
- 6) W. Shockley & W. T. Read : Phys. Rev., **78** (1950) 275.
- 7) J. D. Eshelby : Phil. Mag., **7** (1949) 903.
- 8) A. E. Green : proc. Camb. Phil. Soc., **41** (1945) 224.