

任意の方位をもつ棒状錫単結晶の製作

西 川 広 信

Production of Single Crystal Rods of Sn with a Disired Orientation

H. NISHIKAWA

Single crystallization for Sn was tried by the modified Bridgman method, using a glass crucible with a bended tip at one end, but not using seed crystals.

The relation between the bending angle of the tip and the axis of the specimen after single crystallization was studied.

Even at the tip of the growth crucible having a given angle against the axis of the specimen, preferential growth was seen, and the orientation was kept constant through the whole length of the specimen.

In this method, the angle between the (001) plane and the axis of the specimen could be controlled in the range $0^{\circ}\sim 60^{\circ}$.

I 緒 言

棒状金属単結晶の製作において任意の方位をもたせる方法として Czochralski 法がある、これは種結晶を用いて結晶方位の制御が比較的容易である。純金属および合金単結晶の製作に広く用いられている Bridgman 法も、種結晶を用いて方位の制御が可能であるが、種結晶を用いて成長させた結晶は概して完全度が悪く Substructure を多く含む傾向がある。Young⁽¹⁾ はこの方法で成長する単結晶の完全度を向上させるために装置、方法に改良を加え成功したが、種結晶をつけた場合にはその目的を達することができなかった。本報告は Bridgman 法により棒状錫単結晶を製作するにあたり、種結晶を用いずに方位を制御する一つの試みである。

II 製作方法

一般に異方性のある金属単結晶の成長においては特定結晶軸方向の優先成長がみられる。^{(2) (3)} 即ち錫について Chalmers^{(4) (5)} らは $[110]$ 方向が試料軸に平行になるとし、Martius⁽⁶⁾ は 4 回対称軸が試料軸に平行になるか又は垂直になると報告している。また Goss ら^{(7) (8)} は結晶は固液界面での固化にともなう放出熱が最も容易に伝導される方位に対して優先的に成長し、錫の場合 (001) 面が成長軸に平行に近いものができやすいとの実験結果を報告している。このように優先成長の方向については実験条件の僅かな差によって必ずしも一致していないが、体心立方格子の原子配列をもつ錫の場合、成

長速度が小 (大体 5 mm/min 以下) で、固液界面での温度勾配が比較的大なる時優先成長が起ることは一般に確認されている。他方融液からの結晶成長の機構⁽⁹⁾ は、坩堝先端部での優先成長核の完成により、以後固化成長する単結晶の方位は確定することを示している。そして適当な成長条件のもとにおいては、たとえ坩堝の彎曲などの細工が施されたとしても、その部分において結晶方位が変化するとは考えられない。これらの考察のもとに以下に述べるような方法で方位の制御を試みた。

a) 坩 堝

用いた坩堝は Fig. 1 に示す。内径 125mm, 外径 150mm のパイレックス管 (熔融坩堝) を加工して一端を内径 0.5 ~ 1 mm 程度のノズル状にし、内径 4 mm, 外径 6 mm の同一材料のパイレックス管 (成長坩堝) をこの部分に

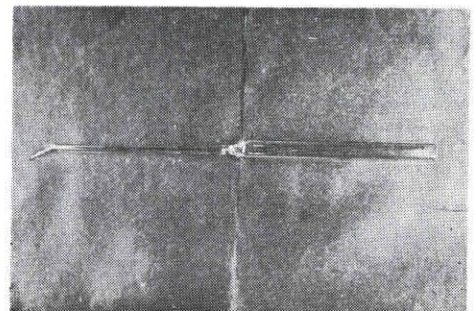


Fig 1 加工されたパイレックス管

熔接する。次に成長坩堝の先端を酸素ガス炎にて熔融しピンセットでつまみ先端が非常にシャープで厚みの一様な円錐形に加工し、更にこの部分を成長坩堝の軸に対して希望する角度だけ曲げる。これが任意の方位をもつ単結晶を得るための最も重要な作業である。熔融坩堝の開放端からパラフィンをとかし込み、焼結させ、両坩堝の内壁にパラフィンススの均一な薄層を作る。これは結晶成長時における固相の膨脹による格子欠陥の導入をさけるためである。使用されるパイレックス管は前もって充分焼なましされ、簡単な水洗、王水での化学洗浄、水蒸気を通しての充分な洗浄の後、内壁の水分を完全に除去された。

b) 素材の封入

熔融坩堝の開放端を拡散ポンプに接続して高真空 (10^{-5} mmHg以上) に保ち、坩堝全体を軽く叩きながらガス炎にて熱する。この操作は3~4回くり返す。後、排気装置よりとりはずし成長坩堝先端の針状部におちた煤などをとり除く。

次にあらかじめ高真空中にて融解した素材(三菱金属製粒状錫、純度99.999%)を熔融坩堝の開放端より流し込み再び排気装置に接続する。そしてガス炎にて徐々に加熱し流し込んだ素材を融解する。真空度は $1\sim 2 \times 10^{-5}$ mmHgである。坩堝を軽くたたくことによって素材をノズル部分を通して成長坩堝中に送り込む。この時針状部の先端まで完全に充填されるよう注意が必要である。加熱を中止して素材を凝固させた後(排気装置に連結のまま)、素材中に含まれるガスを取り去るために三回程度加熱を行う。この時針状部分の素材をオーバー加熱しないよう注意が必要である。上記の操作を行なった後酸素ガス炎にてノズル部分を熔封し、熔融坩堝と成長坩堝を切りはなす。成長坩堝の熔封端は鍵型に曲げておく(Fig2)。

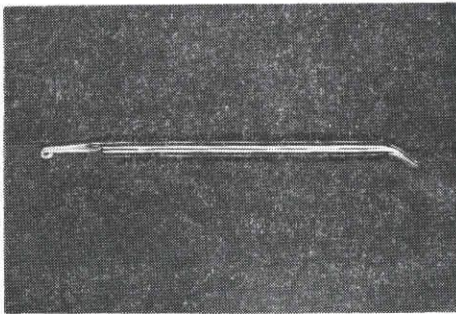


Fig 2 成長坩堝管内に設定した錫

c) 結晶成長

縦型 Bridgman 管状電気炉内の温度は、からの成長坩堝中に銅-コンスタンタン熱電対を挿入して移動させることにより測定された。最高温度は 320°C 、固液界面に相当する部分の温度勾配は $40^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ である。素材封入済みの成長坩堝を再びガス炎で熔融し先端部での素材の充填を確実にしてから、すばやく電気炉の中に入れ、坩堝の先端が炉内の最高温度点に位置するよう細い銅線で吊

す。坩堝の移動速度は $0.06\text{mm}/\text{min}$ で下降させる。成長坩堝全体が炉を通過した後、沸化水素にてパイレックス管を溶解する。

III 結 果

単結晶の方位を光像法で観察した。成長坩堝の先端に曲げ加工を施さなければ、成長した単結晶の方位はほとんど凡ての場合(001)面が試料軸に平行であった。これは本実験条件における優先成長方向である。この優先成長が先端の曲げられた部分に対しても成り立つものと考え、坩堝軸(試料軸)に対する曲げの角度 φ と、(001)

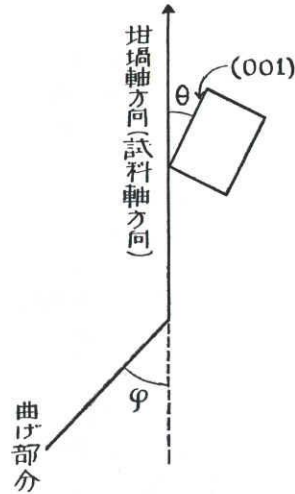


Fig 3 θ と φ の関係

面と坩堝軸方向とのなす角 θ とを比較した。(Fig 3)。 φ の $5^{\circ}\sim 60^{\circ}$ の範囲で30本の単結晶を製作した。 $|\varphi-\theta|$ の値は $2^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 程度で、 φ の比較的小なる場合には極めてよい一致をみた。この単結晶の完全度を腐蝕孔により観察した。(過塩素酸 50cc 氷酢酸 130cc の割合の混合液で電解研磨後、10%硝酸で腐蝕)、転位密度は約 $2 \times 10^5/\text{cm}^2$ であった。

IV 結 語

曲げられた試料先端においては熱流の方向は複雑なものとなることが予想されるが、本実験程度の低速度成長の場合には優先成長が保たれることは興味がある。結晶の完全度は不満足であるが Bridgman 法自体の改良⁽¹⁾により向上しうる可能性は充分にある。

参 考 文 献

- (1) F. W. Young and J. R. Savage : J. Appl. Phys., **35** (1964) 1917.
- (2) 山本美喜雄 : 日本物理学会誌 **18** (1963) 473, 512, 589.
- (3) 鈴木平, 井村徹 : 日本物理学会誌 **19** (1964) 796.
- (4) J. W. Rutter and B. Chalmers : Can. J. Phys.,

- 31 (1953) 15.
- (5) B. Chalmers : Can. J. Phys., 31 (1953) 132.
- (6) Ursula M. Martius : Progress in Metal Physics, Vol. 5, No. 6 (1954) 279.
- (7) A. J. Goss and S. Weintraub : Proc. Phys. Soc., 65B (1952). 561.
- (8) A. J. Goss : Proc. Phys. Soc., 66B (1953) 525.