

氏名・(本籍)	キン 金	イ 蔚	セー 青
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	理 第	7 5 1	号
学位授与年月日	昭和 59 年 1 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当		
最終学歴	西暦1964年 7 月 中国上海市復旦大学物理学部卒業		
学位論文題目	融液成長の機構に関する実験的研究 ——特にサロール単結晶について——		
論文審査委員	(主査) 教 授 砂 川 一 郎		
	教 授	菅 木 浅 彦	
	教 授	青 木 謙 一 郎	
	教 授	小 松 啓	

論 文 目 次

- 第 1 章 序論
- 第 2 章 融液成長の研究の歴史
 - 2・1 実験的研究史
 - 2・2 理論的研究史
- 第 3 章 実験の目的
- 第 4 章 実験方法とその条件
 - 4・1 実験方法
 - 4・2 実験条件
- 第 5 章 実験とその結果
 - 5・1 顕微鏡下で観察可能な微細単結晶による成長様式の解析
 - 5・2 カイロポーラス法による大形単結晶の育成とモルフォロジー
 - 5・3 引上げ法での結晶成長とそのキャラクタリゼーション

第6章 サロール結晶のモルフォロジーの解析

- 6・1 理論的解析法
- 6・2 サロールの結晶構造
- 6・3 Bravais 則による結晶面の優先順位
- 6・4 Donnay-Harker 則による結晶面の優先順位
- 6・5 PBC 法による結晶面の優先順位
- 6・6 面の形態的重要度の解析と実験との比較

第7章 ミクロな成長様式に関する検討

- 7・1 いくつかの結晶学的なパラメーターの求め方
- 7・2 (102)及び(012)面の成長速度(V)と過冷却度(ΔT)の実験結果の解釈

第8章 まとめ

- 8・1 顕微鏡下で観察可能な微細単結晶による成長様式の解析
- 8・2 カイロポーラス法による大形単結晶の育成とモルフォロジーの解析
- 8・3 引上げ法での単結晶の育成とそのキャラクタリゼーション

附録

- A・1 融液成長での二次元核の臨界半径 r^* の式及び成長の速度式
- A・2 サロールの界面自由エネルギー σ の計算

謝辞

参考文献

参考論文(5篇)

論文内容要旨

融液成長は融液相と結晶相とが共存する系で、両相の境界である固液界面が融液相に向かって移動する過程である。

固液界面の構造が成長機構を決定するから結晶成長機構の理解には、固液界面に関する完全な情報が必要である。もし、原子・分子のレベルで実験的に固液界面の構造がみえれば、その結晶の成長機構を直接確認できるはずである。しかし、現状では、これは不可能である。そのため、固液界面の構造と成長機構について理論的にいくつかの模型が提唱されてきた。一方、実験上では、成長速度 (V) と過冷却度 (ΔT) との関係を測定し、その結果と理論とを対応させて成長機構が議論されてきた。

本研究は融液成長の機構に関する実験的研究である。論文は全 8 章より構成されている。

第一章は序論で一様成長・スパイラル成長および二次元核成長の三つの基本的な成長機構と固液界面の構造との対応関係をのべた。

第二章では、融液成長機構についての従来の理論的・実験的研究成果を詳しくレビューし、以下に述べる 2 点について実験の到達点と提唱された理論の限界をまとめた。

(1) これまでの多数の研究者による実験データを統計的に処理すると、一様成長・スパイラル成長及び二次元核成長の三つの成長機構の各々に対応させることができた。しかし、同じ材料で同じ過冷却度であっても、研究者によって実験の結果が互に異っていることが多い。

(2) 理論を定量的に検討できる実験データが少ないため、いくつかの互に矛盾した理論が存在している。

そして、本論文の位置づけを行い、成長機構を論じる新しい実験は最小限二つの前提を考慮しなければならないことを指摘した。①成長機構を明らかにするには、モルフォロジー変化の ΔT の依存性を各面指数ごとに直接観察で測定することが必要である。②成長機構にかかわってくる a) 融液の純度, b) 結晶の完全性, c) 結晶の異方性, d) 過冷却度 (ΔT) の正確な制御などの成長条件をきちんとおさえなければならない。

第 3 章では、本研究の目的についてのべた。本研究では、Jackson の α ファクターが大きく、ファセットが出現するサロールを対象とし、以下の問題を明らかにすることにした。

(I) その場観察法で単結晶を用いて微細な成長様式を解析する。

(II) ルツボを用いて、大形単結晶の融液成長を行い、そのモルフォロジーの解析とキャラクタリゼーションを行う。

第 4 章では、その場観察法とその条件についてのべた。

サロールは融点が低く、光に透明で光学的非等方な材料である。したがって、透過型の偏光顕微鏡下で固液界面のモルフォロジーを動的観察できる。それをカラービデオに記録し、定量的測定を行う。

実験条件として、本研究では、次の 6 点について特に注意した。

- (1) ゾーン溶融法で試料を精製した。
- (2) 銅・ブロックの温度調節ステージを設計し、準2次元的成長セルを使用した結果、融液温度の変動は $\pm \frac{4}{1000}^{\circ}\text{C}$ 以下までおさえることができた。
- (3) 結晶の完全度が高い、厚さ $10\mu\text{m}$ 以下、幅 1mm 以上のサイズの種結晶を使用する。
- (4) 固液界面温度を測定した。成長による潜熱で生じる固液界面の温度の増加量は過冷却度の数%程度である。
- (5) 照明系の赤外線の影響を除くため、サロール自身による赤外線吸収フィルターを用いる。
- (6) 熱伝導で融液の温度の乱れを防ぐため直径 $25\mu\text{m}$ の銅・コンスタンタン熱電対を用い、サロール融液保温パイプに通す。

また、高精度の実験データを求めるために、本実験は同一結晶の同じ面を繰返して用い、 $V-\Delta T$ のデータを取った。

第5章では、実験の結果についてのべた。本実験により以下の結果が得られた。

1 その場観察により、 $\Delta T < 3^{\circ}\text{C}$ で(102)面と(012)面の $V-\Delta T$ の関数関係を測定した。結果は次の表で示した。

表 サロールの(102)面と(012)面の V と ΔT の関係

Measured face	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$V - \Delta T$	Growth mode
(102)	$0.015 \leq \Delta T \leq 0.03$	$V = 4.1 \times 10^{-4} \exp - \frac{3.1}{(\Delta T)T} \text{mm/sec}$	Two-dimensional nucleation growth
(012)	$0.55 \leq \Delta T \leq 0.75$	$V = 1.3 \times 10^{-2} \exp - \frac{210}{(\Delta T)T} \text{mm/sec}$	
(102)	$0.03 \leq \Delta T \leq 0.10$		Transitional regime
(012)	$0.75 \leq \Delta T \leq 2.04$		
(102)	$\Delta T \geq 0.10$	$V = 1.2 \times 10^{-2} \Delta T \text{mm/sec}$	Continuous growth
(012)	$\Delta T \geq 2.04$	$V = 1.1 \times 10^{-3} \Delta T \text{mm/sec}$	

即ち、低過冷度で結晶面の成長は2次元核形成の様式をとる。 ΔT が大きくなるにつれ、次第に一様成長に漸移する。

また、本実験では、(102)、(012)、(112)及び(001)面の2次元核の臨界過冷度 ΔT^* も測定した。その場観察法で観察した結晶面の優先順位は $\{001\} > \{112\} > \{012\} > \{102\} > \{111\}$ であった。

2 カイロポーラス法による大形単結晶を育成した。結晶は平坦面で囲まれたモルフォロジーを示し、その優先順位は $\{001\} > \{112\} > \{111\} > \{010\} > \{012\}$ であった。

3 引上げ法で単結晶を育成した。エッチ・ピット法とラング法により、結晶の欠陥を調べた。得られたすべての結晶の転位密度は $10^3/\text{cm}^2$ のオーダーである。また、サロールの転位構造には、次のような特徴がある。

(1) 転位はほぼ $\langle 010 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ に伸長して線状に発達している。

(2) $\langle 111 \rangle$ タイプの転位がインクルージョンにより発生しているのに対して、 $\langle 010 \rangle$ タイプの転位は種結晶や結晶の肩部の表面で導入された転位がそのまま、まっすぐ成長結晶中に伸びている。

第6章では、サロール結晶のモルフォロジーの解析についてのべた。

Bravais則、Donnay-Harker則及びPBC法でサロール結晶のモルフォロジーを解析した。本研究で試みたPBC法では、木原のコア・ポテンシャルモデルを用いることにより、分子の非対称性の程度も考えに入れた。

これらの理論のうち、実験にもっとも近い結果が得られたのはPBC法であった。Bravais則は実験結果との不一致の程度が最も大きく、Donnay-Harker則は中間の一致程度を示した。しかし、実験結果と最も一致度の高いPBC法でも実際の出現面の優先順位を部分的にしか説明できない。

第7章では、ミクロな成長様式についての検討を行った。

Cahnの連続体模型、Temkinの多準位格子模型及びJacksonの二準位格子模型を検討の対象とした。Cahn理論は本実験の結果を現象論的に説明することができる。さらに、細部の検討を実験データを用いて行った。固液界面が一様成長の様式で移動し初める過冷度 ΔT^{**} の測定値はCahn理論の予定値とほぼ同じである。

また、結晶面の成長異方性を示す物理量であるステップエネルギー ε を実験値をもとに計算し、

$$\varepsilon_{(102)} = 2.6 \times 10^{-13} \text{ J m}^{-1}$$

$$\varepsilon_{(012)} = 1.8 \times 10^{-12} \text{ J m}^{-1}$$

を得た。

最後に、第8章では、以上の結果を総括した。

論文審査の結果の要旨

融液からの結晶成長機構の研究で、今日最も求められているのは、結晶の異方性と関連した成長速度 R 対過冷却度 ΔT 関係についての信頼のおける実験データである。従来の結果はバラツキが多く、理論との対応に十分耐えられるものではなかった。

金は、 α 値が高く、ファセット成長しやすいサロールを選び、理論との対応に耐えるだけ十分に精度の高い R 対 ΔT 関係をうることを目的として、種々の実験上の工夫を試みた。すなわち、試料純度の向上、温度調節の向上、温度の乱れの防止、成長による潜熱の影響のチェック、照明系の工夫、種子結晶の完全性の確保などの工夫を行なった上で、融液中でのサロール結晶の成長過程のその場観察を行ない、同一結晶面についてくりかえして R 対 ΔT 関係を測定した。(102)と(012)面についての R 対 ΔT 関係から、 ΔT が大きくなるにつれて、二次元核形成による成長様式から、漸移領域をへて一様成長様式に成長機構が変化すること、成長機構の転移温度 ΔT^* が面により異なることが明らかになった。さらに上記2面のほかに(112)、(001)についても ΔT^* が測定され、その結果から結晶面の優位度が $\{001\} > \{112\} > \{012\} > \{102\} > \{12\bar{1}\}$ であることを示した。実験でえられた R 対 ΔT 関係を Cahn の連続体モデル、Temkin の多準位格子モデル、Jackson の二準位格子モデルにたって解析した結果、実験結果を現象論的に最もよく説明できるのは Cahn のモデルであるとの結論に達した。えられた ΔT^* 値は Cahn のモデルの予想値とほぼ一致する。さらに実験結果からステップ・エネルギー ε を計算し、次の結果をえた。

$$\varepsilon_{(102)} = 2.6 \times 10^{-13} \text{ J m}^{-1}$$

$$\varepsilon_{(012)} = 1.8 \times 10^{-12} \text{ J m}^{-1}$$

つぎに、カイロポーラス法によって大形の多面体単結晶を育成し、モルフォロジーをしらべた。結晶面の優位度の順は、その場観察の結果とは多少異なり、 $\{001\} > \{112\} > \{111\} > \{010\} > \{012\}$ であった。えられた結晶の完全性もチェックし、サロール結晶の転位構造の特徴を明らかにした。ついで Bravais 則、Donnay-Harker 則、PBC 法(コア・ポテンシャル・モデル)で結晶構造から予測されるサロール結晶のモルフォロジーを解析し、実験結果と対応させた。コア・ポテンシャル・モデルによる PBC 解析結果が、最もよい一致を示すが、なお不一致点も残る。その原因についての解析も行なった。

金のえた上記の結果は、融液からの結晶成長機構の理解に対して、現在最も信頼のおけるデータを提供することによって、重要な貢献を行なったものと評価することができる。これは、金が独立して研究を行なう十分な能力をもつことを示している。よって、審査員一同金蔚青提出の論文を合格と判定した。