

超高純度・低転位密度アルミニウム単結晶における原子空孔の熱的生成機構

水野 薫¹、岡本博之²、橋本英二³

¹ 島根大学総合理工学部、² 金沢大学医学部、³ 広島大学放射光科学研究センター

Vacancy Generation Mechanism in Ultrahigh-Purity Aluminum Single Crystal with a Low Dislocation Density

Kaoru MIZUNO¹, Hiroyuki OKAMOTO², Eiji HASHIMOTO³

¹ Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University, ² School of Medicine, Kanazawa University

³ Hiroshima Synchrotron Radiation Research Center, Hiroshima University

1. はじめに

結晶の物理的性質が素材の純度に依存することは古くから知られており、純度の高い素材から試料を作製する必要が広く認められている。特に格子欠陥の研究において、不純物自身が格子欠陥であり、他の格子欠陥の生成に大きく影響することや形成された格子欠陥と強く相互作用することから、高純度試料を用いた研究が必要不可欠といえる。そのため、高純度試料を用いたために、新しい物性が明らかにされたり、物理量の正確な値が決定された例が少なからず存在する。たとえば、古くは金における原子空孔の形成エネルギーの値が試料の純度により大きく変化することなどが広く知られている [1]。さらに格子欠陥研究の立場から見ると従来格子欠陥の存在により抑制されていた性質が純度だけでなく、完全性の高い試料によって初めてその存在が明らかにされた例も数多く存在している。そして作製した試料の完全性の高さも素材の純度に大きく依存している。幸いなことに完全性の高い、すなわち格子欠陥密度の低い結晶は素材の純度が高いほど作製されやすいことが結晶成長の研究により明らかにされている [2]。そのため、従来よりも純度の高い素材を用いて、より格子欠陥密度の低く、完全性の高い単結晶試料の作製が格子欠陥研究の進歩には不可欠であると言える。

工業的な要請のある半導体結晶をのぞけば、結晶の純度やその完全性に関する研究が進んでいるのは金属といえる。しかし、金属といえども 99.999 at% (5-N) や 99.9999 at% (6-N) の高い純度を有する素材が得られる物質は多くなく、アルミニウムや銅、それに鉄などに限られている。また一般に表示されている純度は公称であり、数種類の主要な不純物を分析し、その総和を不純物量としており、すべての不純物を分析したものではない。従って高純度金属の場合、純度よりも残留抵抗比の値でその純度を示す方が合理的といえる。

以前より我々はアルミニウム素材を帯精製法で高純度化して、この素材から低転位密度の単結晶試料を作製し [3]、残留転位の生成機構などを明らかにすることと低転位密度高純度アルミニウム単結晶中の原子空孔の熱的生成・消滅機構を X 線トポグラフィにより研究してきた。その結果、帯精製した残留抵抗比が 3 万程度の高純度素材から作製し

た低転位密度結晶において、急激な温度上昇により不足する原子空孔を補うため、格子間原子型転位ループが形成され、それらが成長することにより原子空孔を供給して、原子空孔の熱平衡濃度を保つことを明らかにした [4]。そしてこの転位ループは移動しにくい不純物やその集合体を核にして不均一核形成をしていることまで解明した [5]。そこで、さらに素材の純度を向上させ、核となる不純物が存在しない場合に何が空孔源となるかを解明することが、次の段階の問題点として残っていた。

最近、帯精製技術の発達により、残留抵抗比が 10 万以上の超高純度アルミニウムが得られるようになった [6]。そこでこの素材から低転位密度単結晶を作製して、格子間原子型転位ループの形成されない場合の熱的な原子空孔源の正体を明らかにする研究を行ったのでその結果について報告する。

2. 実験方法

本研究に用いた単結晶試料は歪・焼鈍法により作製した。まず住友化学工業製の純度 6-N の高純度アルミニウム素材 ($10 \times 20 \times 900 \text{ mm}^3$) を超高真空中で帯精製して残留抵抗比が 1.0×10^5 以上の超高純度素材 (純度 7-N) を得た。この帯精製では溶融開始端および終端を帯精製のたびに棒状素材の中心部に向けて徐々に移動させて帯精製を繰り返す、いわゆる刈り込み法を適用した。帯精製した素材から切りだした長さ 10 cm 程度のアルミニウムインゴットを厚さ 0.5 mm、幅 5 mm、長さ約 200 mm に整形後、空気中で 200°C、30 分間の予備焼鈍を行った。この焼鈍は結晶粒の大きさを 0.2 から 0.4 mm 程度に揃えるために必要である。その後、3.5% の引張ひずみを加え、長さ 50 mm 程度に切断後、0°C で電解研磨を行い表面の汚れや酸化膜を取り除いた。その後、ステンレスポットに数本並べ、最高温度 600°C、移動速度 60 mm/h の真空移動炉を用いて単結晶化した。これらの条件は試行錯誤により決定した。そのため、同じロットの超高純度素材から切り出したインゴットでも、場所により多少異なっている。単結晶化後、600°C から 30°C/h で 400°C まで冷却したが、その後は低転位密度化するために 7°C/h の冷却速度で 150°C まで徐冷した。徐冷後の試料の転位密度は $3 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 程度であり、X 線

トポグラフ観察で個々の格子欠陥の挙動を追跡するには転位密度が高すぎる。そのため、さらに真空中で 150℃と 250℃の間を 8 時間かけて往復させる熱サイクル焼鈍を 6 回行うことにより、転位密度 $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 程度の低転位密度単結晶試料を得た [7]。

この試料を BL-15B1 の高速 X 線トポグラフィックカメラ上のゴニオメーターヘッド（室温での撮影の場合）またはゴニオメーターヘッド上に設置した電気炉内（高温での観察の場合）に取り付けた。歪・焼鈍法で作製した超高純度単結晶では任意方位を有する単結晶を得られないため、電気炉に取り付けた後で結晶をゴニオメーターヘッドで傾け、観察したい回折スポットが水平な大円上に位置するように試料を調節した。このようにしてゆがみのない欠陥像を撮影できるようにした。さらに分解能の高いトポグラフを得られるようにブラッグ角を変化させて回折波の波長を変え、数枚の写真を撮影して試行錯誤により最適な条件を決定した。今回の実験では回折波の波長が 0.42 \AA になるようにブラッグ角を調節した。露出時間は 2 mm 厚のアルミニウム製吸収板を試料より上流側に入れた状態で 1.0 秒から 4.5 秒であった。分解能の高い写真が必要であるため、検出器としてはイルフォード原子核乾板 L-4（乳剤の膜厚 $25 \mu\text{m}$ ）を用いた。

トポグラフ観察ではまず単結晶試料中の残留転位の種類を明らかにする目的で、バーガースベクトルを決定するために必要な回折面による写真を撮影した。そのため、4 種類の等価な $\{111\}$ および $\{220\}$ を回折面としたトポグラフを室温で撮影した。

次に超高純度・低転位密度アルミニウム単結晶中の原子空孔源を観察する実験を行った。電気炉に試料を取り付け、室温で 111 反射を用いてトポグラフを撮影したのち、 1000°C/h の昇温速度で 300°C に試料温度を上昇させ、その状態を 20 分間保った状態でトポグラフを撮影した。トポグラフの撮影は、はじめの 10 分間は 1 分間隔で次の 10 分間は 2 分間隔で行った。 300°C での焼鈍後、原子空孔を過剰にして空孔源を消滅させるため、 230°C に 2000°C/h の冷却速度で降温したのち 4 時間保持した。 230°C では X 線テレビで回折像をモニターしながら適宜写真撮影を行った。そのため撮影間隔は 2 分から 15 分までであった。この温度において 300°C で出現した空孔源が消滅したのを確認した後、原子空孔源を再度出現させ、出現場所の再現性や数密度の温度依存性を調べるために、 320°C へ 1000°C/h で昇温して 60 分間保持してその間観察した。

次に空孔源の正体を確認するために、急激な昇温で試料中に出現した原子空孔源を急冷凍結し、電気炉から取り出して異なる回折面で数枚のトポグラフを撮影し、歪み場を決定する実験を行った。そのために、電気炉に試料を入れ、 300°C に昇温後 20 分保持して空孔源が出現したことを確認後、 2000°C/h の冷却速度で室温まで急冷して空孔源を試料中に凍結した。この試料を電気炉から取り出し、残留転位のバーガースベクトルを決定したのと同様に、異なる 4 種類の $\{111\}$ と $\{220\}$ を回折面としてトポグラフを撮影し

て、空孔源の歪み場を決定した。

3. 実験結果と考察

3-1. 超高純度・低転位密度アルミニウム単結晶中の転位

歪・焼鈍法で単結晶化し徐冷した後の超高純度アルミニウム試料の X 線トポグラフと更に転位密度を低くするために 6 回の熱サイクル焼鈍を行った後の試料のトポグラフを Fig. 1 に示す。Fig. 1(a) は徐冷後、(b) は熱サイクル焼鈍後の状態を示している。転位密度が熱サイクル焼鈍により低下したのがわかる。次に熱サイクル焼鈍の回数による転位密度の変化を Fig. 2 に示す。この図には純アルミニウム (5-N) 試料と高純度アルミニウム (6-N) 試料の結果もあわせて示している。不純物量の多い純アルミニウムでは単結晶作製後の転位密度だけでなく、熱サイクル焼鈍による転位密度の減少も少ないことがこの図からわかる。すなわち、徐冷中の過剰原子空孔集合体形成に基づく転位の発生が不純物により促進されることと熱サイクル焼鈍中の転位の上昇運動が不純物により阻害されることがこれらの原因と考えられる。高純度アルミニウムと超高純度アルミニウム試料では徐冷後の転位密度だけでなく、6 回の熱サイクル焼鈍後の転位密度もほぼ等しい数値になっている。7-N クラスの超高純度では素材の純化による結晶の完全性の向上は

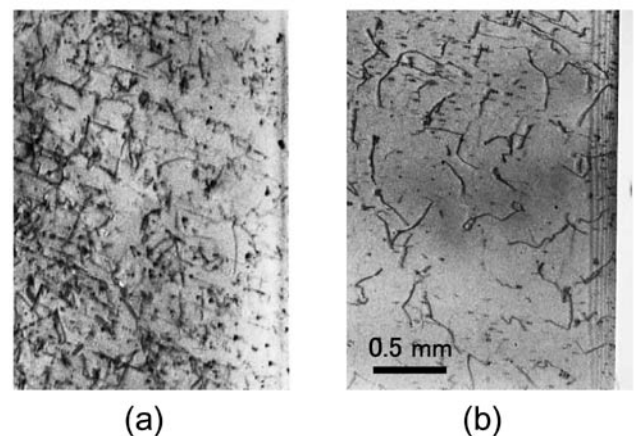


Figure 1 X-ray Lang topographs of ultrahigh-purity aluminum single crystal taken (a) before and (b) after cyclic annealing.

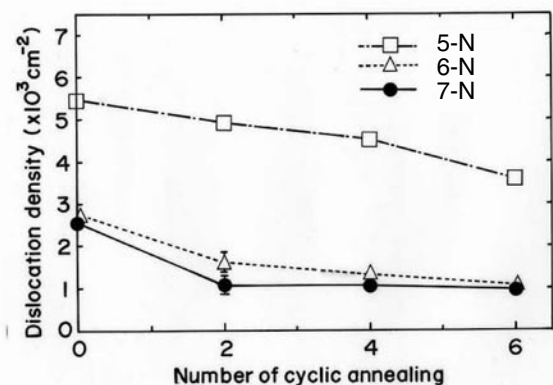


Figure 2 Change of dislocation density in ultrahigh-purity (7-N), high purity (6-N) and pure aluminum (5-N) single crystals during cyclic annealing.

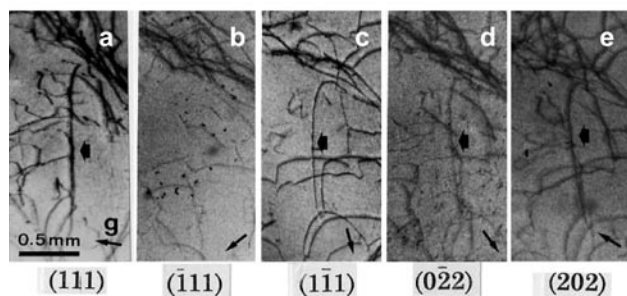


Figure 3 Laue Topographs taken with different diffraction planes. Arrows in bottom of photographs indicate the projected diffraction vector g .

もはや見られない。しかし、熱サイクル焼鈍の効果に違いが見られ、超高純度試料では2回の熱サイクル焼鈍により、最終的な転位密度に近い値まで減少している。これは転位線の昇運動への不純物の影響が少ない超高純度アルミニウムの特徴といえる。

次に超高純度アルミニウム単結晶中の残留転位の種類を決定するために、転位のバーガスベクトルを決定した。そのために異なる4種類の $\{111\}$ と $\{220\}$ 面を回折面としてラウエトポグラフを撮影した。その結果の一部をFig. 3に示す。Fig. 3(b)において、他の写真では矢印で示された転位線の像が消えている。トポグラフにおいて回折面の逆格子ベクトル g と転位線のバーガスベクトル b の内積が $g \cdot b = 0$ の場合に転位線の回折像は消失する。撮影に用いた回折面 g と可能性のあるバーガスベクトル b との内積の値 $g \cdot b$ とこの実験結果の対比からバーガスベクトルを決めたところ、Fig. 3に矢印で示される転位線のバーガスベクトルは $a/2[101]$ であることがわかった (a は面心立方格子の格子ベクトル)。このバーガスベクトルと転位線の方向とがなす角を求めると 60° であった。すなわち、Fig. 3に示されている転位は 60° 転位であることが明らかになった。

高純度アルミニウムにおける主要な残留転位は 60° 転位であることが報告されている[3]。従って、超高純度と高純度アルミニウムでは結晶成長後の転位密度と転位の種類が共に同じであった。この事実はどちらの純度の試料でも同じ機構によって残留転位が形成されていることを示唆している。この結果を検証するために、拡散方程式の解を用いて、単結晶化後の試料の冷却過程における過剰な原子空孔量を計算した。この計算において、空孔の消滅源として結晶の表面だけを仮定した。その結果、本実験で用いた冷却条件で作製したアルミニウム単結晶試料には室温において 1.2×10^{-6} の原子空孔が残留することがわかった。この計算では不純物の影響は全く考えていないので、残留空孔量をこれ以上減少させる事は今回の冷却条件では不可能と考えられる。高純度アルミニウムの場合、この値に不純物にトラップされた空孔量加わるが、不純物量自体が 1×10^{-6} なので超高純度と高純度アルミニウム中の残留空孔量は同程度、少なくとも同じオーダーであると考えられる。つまり、成長後の超高純度と高純度アルミニウム中の

残留原子空孔量に大きな違いはないため、残留した原子空孔が集合体を形成してこれらが発達して転位が生成されるとすれば、その発生機構は同じであり、形成される転位密度も同程度になることが予想できる。Fig. 2の結果はこの考えを支持していると考えられる。以上の実験結果から素材の純度の向上による低転位密度化には限界が存在することが予想される。そしてアルミニウムの場合、その限界は7-N程度の純度であることを実験結果は示している。つまり不純物が少ないほど完全性が高い結晶が得られるという常識には適用限界が存在することが明らかになった。

3-2. 超高純度・低転位密度アルミニウム単結晶中の原子空孔の熱的生成機構

原子空孔の熱的な生成源となる転位線をほとんど含まない結晶の温度を急激に上昇させると、新たに生成源が形成されて不足する空孔を供給する。高純度アルミニウムの場合、それは格子間原子型転位ループであった。この転位ループは動きにくい不純物かその集合体を中心に不均一核形成をしていた。そこでこれらの転位ループが形成されにくいように更に不純物を減少させた超高純度アルミニウムにおいて、急激な温度上昇後に形成される空孔の生成源を調べた。

Fig. 4は室温から 300°C に 1000°C/h の昇温速度で加熱したときのトポグラフである。 300°C で撮影したトポグラフには室温では写っていない斑点が見られる。これは原子空孔源として発生・成長した格子間原子型転位ループである。高純度アルミニウムではこれが主要な空孔源となっていた。Fig. 4に示す昇温後の写真にはこの転位ループに加え、数多くの直線状の像が見える。これらの像は $\langle 110 \rangle$ 方向を向いていた。この直線状の像が空孔源であることを確認するため、出現後一旦試料の温度を下げ、原子空孔が過剰な状態にした後、より高い温度に再度昇温する実験を行った。その結果をFig. 5に示す。Fig. 5はFig. 4と同じ試料であるが、観察している場所が異なっている。この図から 300°C で発生した空孔源が 230°C へ降温してしばらく

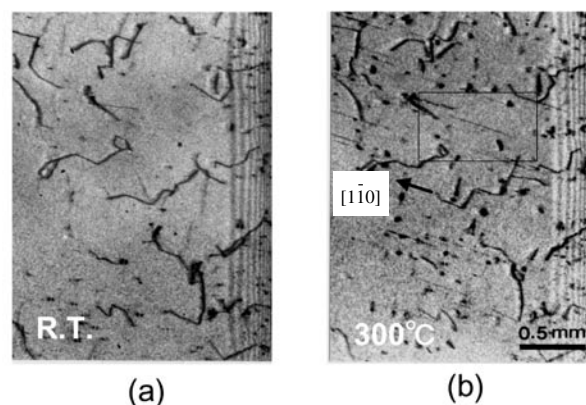


Figure 4 Topographs of an aluminum single crystal taken at (a) R.T. before heating and at (b) 300°C . Some straight lines oriented $\langle 110 \rangle$ are observed in (b) in addition to interstitial-type dislocation loops.

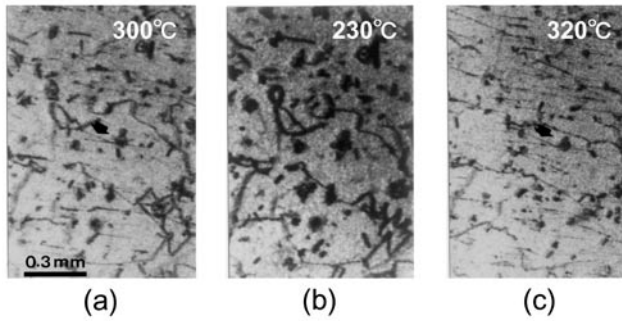


Figure 5 A series of Laue topographs taken at (a) 300 °C, (b) 230 °C and (c) 320 °C after re-heating. The straight lines in (a) and (c) are vacancy sources in ultrahigh-purity aluminum.

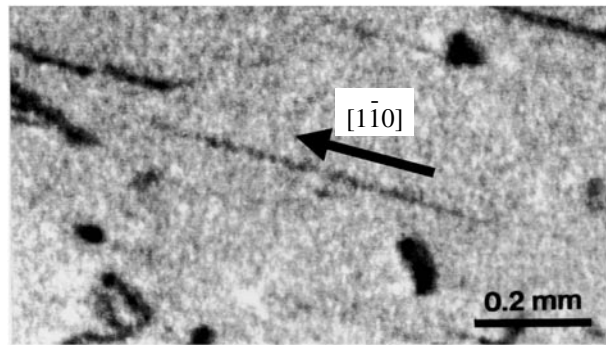


Figure 6 High magnification topograph of boxed area in Fig.4 (b). The straight lines shown in the previous photographs are dislocation loops in rows grown as vacancy sources.

経過すると消滅しているのがわかる。さらにこの状態から 320°Cへ再度昇温すると、また <110> 方向を向いた直線状の像が出現している。そして 320°Cでの出現場所は 300°Cでの出現場所に加え、新しい場所でも出現している。線状の空孔源の数密度は 300°Cで $5 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ 、320°Cで $1.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ であり、温度すなわち、空孔の熱平衡濃度に依存していることがわかる。以上の実験結果より、直線上の像は原子空孔が不足すると出現し、過剰になると消滅していることがわかる。すなわち温度上昇により出現する直線上の像は原子空孔源である。空孔源の正体を明らかにするため、Fig. 4 の長方形の領域の拡大写真を Fig. 6 にしめす。この写真から判断すると空孔源の正体はヘリカル転位か転位ループ列であると考えられる。しかし、室温から 300°C への昇温による原子空孔の未飽和度は、一般に行われている高温からの急冷実験の場合に比べ非常に小さく、ヘリカル転位が形成されたとしてもそのピッチと直径は数百 μm になる [3]。したがって、Fig. 6 に示されている格子欠陥は直線状に並んだ転位ループ群と考えられる。この空孔源の歪み場を決定するため、異なる 4 種類の {111} と {220} 面を回折面として撮影したトポグラフの一部を Fig. 7 に示す。ここでも前節と同じく **g** と **b** の関係が存在するので、同様に処理をして転位ループ列の歪み場が $\mathbf{b}/2[1\bar{1}0]$ であると決定された。ループ列の方向は $[1\bar{1}0]$ であるため、歪み場と平行であった。すなわち、完全転位ループが連なったループ列であることが明らかになった [8]。

熱的な原子空孔源として転位ループ列が出現したことに

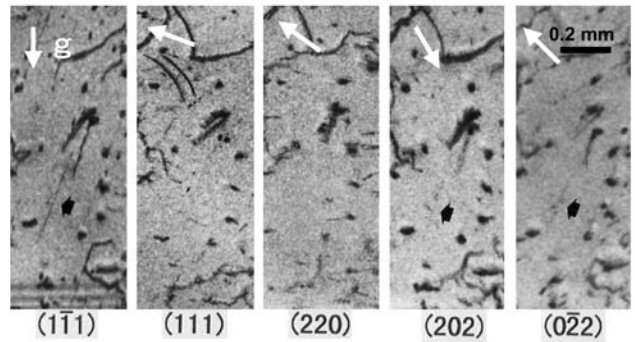


Figure 7 Laue Topographs taken with different diffraction planes for determination of strain field of row of dislocation loops.

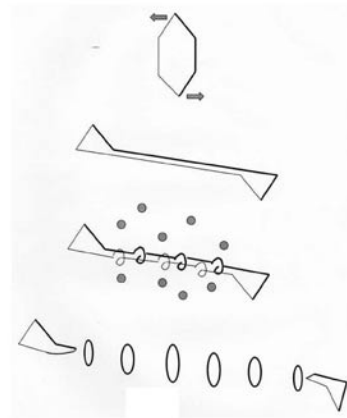


Figure 8 Illustrated representation of formation mechanism of row of dislocation loops from a dislocation loop for vacancy sources.

なるが、次にこの格子欠陥の形成機構について検討する。過剰な原子空孔を吸収して転位ループ列が形成されることは、Amelinck と Bontinck により提案されている [9]。この機構を参考にした原子空孔源の形成されるメカニズムを Fig. 8 に示す。まず、急激な温度上昇により原子空孔の不足が生じる。空孔不足を補うために、高純度アルミニウムと同様に格子間原子型転位ループが不均一核形成機構により発生する。しかし、その数密度は核になる不純物が少ないため、高純度アルミニウムに比べ低い。そのため何らかの別な空孔源が必要となる。そこで、形成された転位ループの一部が滑り、転位双極子を有する転位ループになる。このラセン成分を持つ転位が空孔源として原子空孔を放出しながらヘリカル転位になる。さらにこのヘリカル転位が成長して平行して隣接するヘリカル転位と相互作用をして孤立した転位ループになる。それが次々に起こり、ループ列になっていくと考えられる。

格子間原子型転位ループ列の形成による原子空孔の生成機構は高純度アルミニウムでは見られず、超高純度アルミニウムにおいて初めて観察された。以上のように超高純度・低転位密度アルミニウム結晶中の熱的な原子空孔の生成は転位ループ列の形成により行われることが本研究により初めて明らかになった。現在、単色X線で撮影したトポグラフ像の計算機シミュレーションを行っており、ループの直径やピッチなどの、このループ列の詳細な解析を行っている。

引用文献

- [1] T.Kino and J.S.Koehler, Phys. Rev. **169**, 553 (1968).
- [2] G.Champier, Characterization of Crystal Growth Defects by X-ray Method (Plenum Press, New York, 1980) p.97.
- [3] Y.Deguchi, K.Kashiwaya, K.Kamigaki and T.Kino, Jpn. J. Appl. Phys. **17**, 611 (1978).
- [4] T.Kino and K.Mizuno, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 3290 (1984).
- [5] K.Mizuno, S.Nagai, A.Tamiya, Y.Noda, K.Okitsu, E.Hashimoto, K.Ito and T.Kino, Jpn. J. Appl. Phys. **38** Suppl.38-1, 460 (1999).
- [6] E.Hashimoto and Y.Ueda; Tran. Jpn Inst. Met. **35**, 262 (1994).
- [7] K.Mizuno, S.Yamamoto, H.Okamoto, M.Kuga and E.Hashimoto, J. Cryst. Growth **237-239**, 367 (2002).
- [8] K. Mizuno, J. Phy. Soc. Jpn, to be published.
- [9] S.Amelinck and W.Bontinck, Acta. Metal. **5**, 345 (1957).

(2004年1月13日原稿受付)

著者紹介

水野 薫 Kaoru MIZUNO



島根大学総合理工学部 助教授
〒 690-8504 島根県松江市西川津町
TEL: 0852-32-6404
FAX: 0852-32-6409
e-mail: mizuno@riko.shimane-u.ac.jp
略歴：1983年広島大学理学研究科博士
課程後期中退、1983年島根大学理学部

助手、1990年島根大学理学部助教授。理学博士。
最近の研究：格子欠陥研究への放射光イメージング法の応用。
趣味：鉄道模型の製作。

岡本博之 Hiroyuki OKAMOTO

金沢大学医学部 助教授
〒 920-0942 石川県金沢市小立野
TEL: 076-265-2589
FAX: 076-234-4360
e-mail: okamoto@mhs.mp.kanazawa-u.ac.jp

橋本英二 Eiji HASHIMOTO

広島大学放射光科学研究センター 助教授
〒 730-8511 広島県東広島市鏡山
TEL: 0824-24-6999
FAX: 0824-24-6294
e-mail: ehasimot@sci.hiroshima-u.ac.jp