

一方向凝固による InSb-NiSb 共晶合金の組織

梅原嘉明* 幸田成康** 内田 莊祐***

Yoshiaki Umehara, Shigeyasu Kōda and Sosuke Uchida: Structure of InSb-NiSb Eutectic Alloy by Unidirectional Solidification. A eutectic alloy of InSb-NiSb has been unidirectionally solidified at various rates of solidification in order to investigate the structure change due to solidification condition.

The results obtained are as follows:

(1) The alloy specimens consisted of polycrystalline columnar grains which elongated to the solidification direction. The InSb matrix phase was oriented in the $\langle 110 \rangle$ direction to the growth direction. Rods of NiSb were aligned parallel to each other to the growth direction and oriented in the $\langle 0001 \rangle$ direction. The size of the rods was $10 \sim 500 \mu$ in length and $0.5 \sim 5 \mu$ in diameter, decreasing with increasing solidification velocity.

(2) The crystallographic orientation relationship between the InSb and NiSb phases was determined by X-ray diffraction. A preferred relationship observed may be roughly stated approximately:

Growth direction: $\langle 110 \rangle$ InSb // $\langle 0001 \rangle$ NiSb

Coherent interface: $\{110\}$ InSb // $\{10\bar{1}0\}$ or $\{11\bar{2}0\}$ NiSb.

(3) The spacing between the NiSb rods was expressed to be linear to the rate of solidification R , and $\lambda^2 R$ was $1.57 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{sec}$. Assuming that the crystal growth followed Jackson's model, the diffusion coefficient obtained was $D = 3.85 \times 10^{-8} \sim 5.78 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ at the supercooling temperatures between 14° and 21°C .

(4) The relative resistance R_B/R_0 of field plates made of the alloy was measured as a function of the magnetic induction. The resistance increased by a factor of 16 in a field of 10 kG.

(Received July 26, 1972)

I. 緒 言

最近入力素子として、すぐれた構造および特性が得られる InSb をもちいた磁電変換素子が注目され、研究開発の努力が行なわれている。InSb の磁気抵抗効果を大きくする方法の一つとして、InSb 中に Ni, Fe, Mn および Cr 等の金属を混入し、これらの金属化合物結晶を InSb 結晶の成長方向に平行に、針状に発達させた InSb-FeSb, InSb-MnSb および InSb-CrSb 等の共晶合金が、Müller^{(1)~(3)}らによって報告されている。InSb-NiSb 共晶合金については、針状 NiSb 結晶に直角の方向に電流を流した場合、常温で抵抗率は 20 倍近く増大することが Weiss^{(4) (5)} によって報告されている。

磁気抵抗素子として任意の分散度を有する InSb-NiSb を作ることは材料開発の点から非常に重要である。そこで著者等は InSb-NiSb 共晶型合金製作上の基礎的資料を得ることを目的として、種々の凝固速度のもとで一方向凝固を行なわせ、液相から晶出する InSb と NiSb の二つの固相が針状に共晶するときの凝固条件および針状に共晶とし

て晶出した NiSb 共晶相の相間隔の変化等について検討した。

InSb-NiSb 共晶合金の製作については、Müller^{(1)~(3)}らは水平炉による normal freezing 法を採用しているが、著者らは石英管中に原料を封管して、その育成管を縦型炉で降下、凝固させるタンマンブリッジマン法をもちいることにより比較的容易に良い結晶を得ることができた。

II. 実験方法

InSb-NiSb 共晶合金製作方法は原理的には単結晶を成長させる方法と同じである。InSb-NiSb 共晶合金の一方向凝固は Müller^{(1) (2)} らの方法によると、原料をカーボンコーティングをした石英ポートの中に入れ、そのポートを固定しておき、Ar ガス雰囲気中で横型電気炉を一定速度 ($1 \sim 1.5 \text{ mm/min}$) で移動させている。著者らは Fig. 1 に示したように固定した縦型電気炉をもちいて、原料を石英管中に封管し、封管した育成管を高温部から低温部へ降下、凝固させていくタンマンブリッジマン法で実験を行なった。

原料の In, Sb は 6'9, Ni は 4'9 のものを使用した。原料

(2) A. Müller und M. Wilhelm : Z. Naturforsch., **20 a** (1965), 1190.

(3) A. Müller und M. Wilhelm : Z. Naturforsch., **22 a** (1967), 264.

(4) H. Weiss und M. Wilhelm : Z. Phys., **176** (1963), 399.

(5) H. Weiss : IEEE spectrum, (1968), 75.

* 東海大学大学院 (Graduate School, Tokai University, Tokyo)

** 早稲田大学理工学部 (School of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

*** 東海大学工学部 (Faculty of Engineering, Tokai University, Tokyo)

(1) A. Müller und M. Wilhelm : J. Phys. Chem. Solids, **26** (1965), 2021.

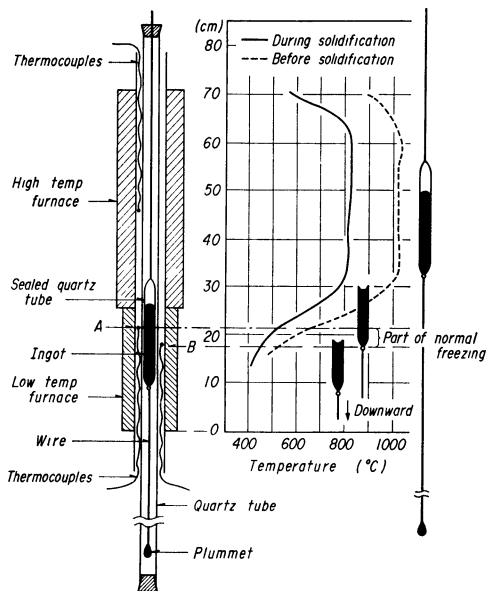


Fig. 1 Experimental apparatus and distribution of temperature as a function of distance of furnace

の量比は共晶組成すなわち InSb が 98.2 wt%, NiSb が 1.8 wt%⁽¹⁾ になるように調合した。封管する石英管は外径 16 mm, 内径 13 mm のものをもちいた。原料を封入する前に石英管は 1 時間王水で、続いて約 3 分間弗酸で洗浄した後よく水洗し、乾燥後真空に引きながら空焼きを行なった。次いで原料を充填し、 5×10^{-6} Torr の真空にした後に 5'9 の高純度 Ar ガスを 0.5 気圧になるように封入した。使用した薬品はすべて特級である。

電気炉の構成および温度分布は Fig. 1 に示したように、高温部と低温部の 2-zone 炉にしたものを使用し、A 点で温度調節を行なった。育成管は Rh-Pt 線で減速サーボモーターに接続して上方炉中心部に吊り下げておく。育成管の下方先端に細い白金線を結び、丁度 50 cm の所におもりをつけておき、おもりの位置で育成管の先端の位置を知るようにした。まず、炉の温度を 1000°C に上げ、超音波を外部から当てて原料を充分溶解させる。約 5 時間保持した後、上方炉が 800°C になるように温度を下げる。次いで、育成管下端部が凝固温度 517°C⁽¹⁾ より数度高い温度、Fig. 1 では熱電対 B の位置まで降下させる。約 30 分間保持後、育成管の先端より 2 cm 上方の位置 (Fig. 1 では熱電対 A) が凝固温度になるように、炉の温度を調節した。A の温度が丁度凝固温度に達した時、所定の速度で育成管の降下を開始する。なお、炉内は下端を閉じ、上方は育成管を吊り下げている白金線が通る程度の穴をあけて、炉内ではなるべく熱気流を起さないようにした。結晶成長中の炉内温度分布を Fig. 1 の左側に示した。凝固温度附近での温度勾配は約 20°C/cm であった。

得られた共晶合金ロッドはワイヤーブレードで横および

縦に切断し、エメリー 4000 番で研磨し、更にダイヤモンドペーストで研磨して鏡面とした後、弗酸-硝酸-氷酢酸 (1 : 3 : 5) で数秒間腐食してから反射顕微鏡および走査型電子顕微鏡で組織の観察を行なった。

また一方向凝固の結晶方位については共晶合金の横断面をスライス状にして、その X 線回折により成長方向を調べ、側面は成長方向に平行に 1 mm 角柱に切り出して、前記の腐食液に数秒間浸漬して直径約 50 μ の円柱状試料にしてその方位を調べた。X 線回折は東芝製 X 線回折用単結晶ゴニオメーターを使用した。

磁気抵抗の測定は武田理研製デジタル抵抗計を使用し、磁場は日本電子光学製 EPR スペクトロメーターをもちいて 10 k gauss まで磁界を発生させて抵抗を測定した。測定試料は短ざく形とし、共晶として析出した NiSb が試料の柱状方向に直角になるように切断した後、4000 番のエメリーで研磨し、次いでニッケルの電気メッキを行なってオーミックコンタクトした後、電極付けをする以外の部分を同じくエメリーで研磨してニッケルメッキを除去してから弗化水素酸-濃硝酸-氷酢酸 (1 : 3 : 5) 溶液で瞬間的に浸漬してほぼ鏡面とした。その際オーミックコンタクトにする部分はシュラックで覆って腐食を防いだ。次いでアルコールで煮沸してシュラックを除去し、よく洗滌後 In-Sn ハンダをもちいて銀線を接続して測定試料とした。

III. 実験結果

1. 組織の観察

作製した結晶ロッドを Photo. 1 に示した。写真からもわかるように結晶粒が 2~4 mm 径の柱状 InSb 結晶の多

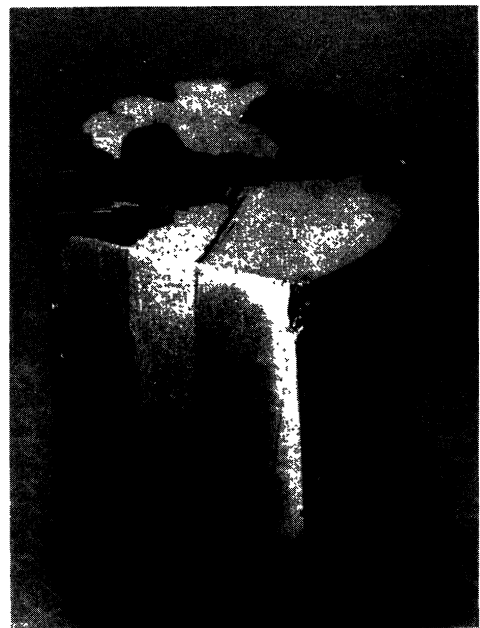


Photo. 1 Crystal of InSb-NiSb composed of columnar grains. Diameter of ingot is 13 mm

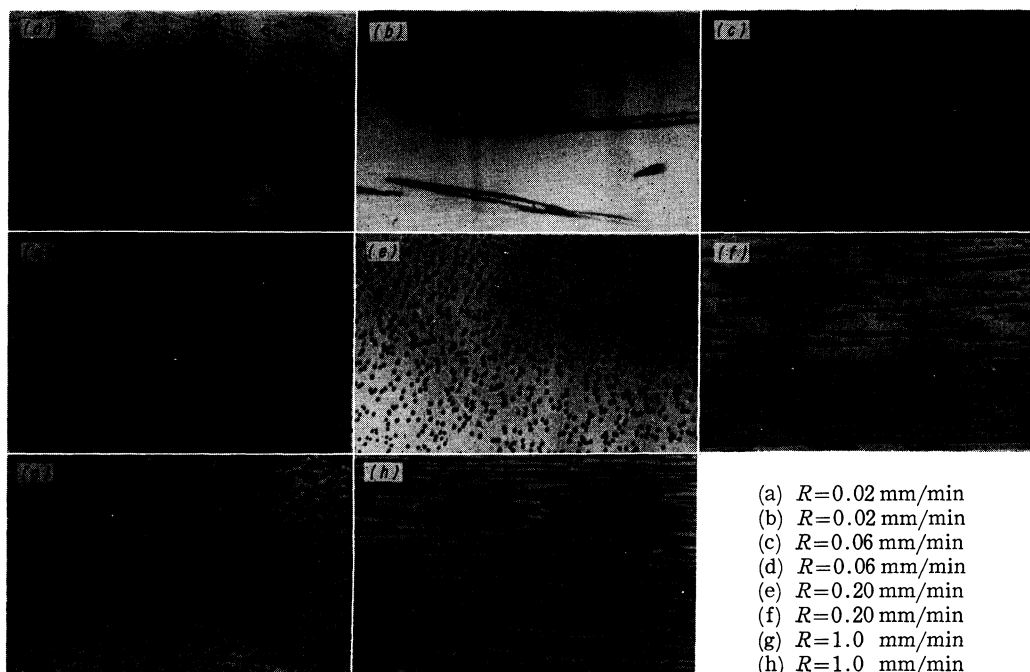


Photo. 2 The influence of solidification rate on microstructure in unidirectionally grown InSb-NiSb eutectic specimens under the rate of 0.02, 0.06, 0.20 and 1.0 mm/min ($\times 250 \times \frac{2}{3}$)
 (a), (c), (e) and (g) Transverse section, (b), (d), (f) and (h) Longitudinal section

結晶であり、その中に共晶として成長した NiSb 結晶がほぼ均一な分布と大きさをもって、凝固の進行方向に針状に配列している。

種々の降下凝固速度で成長させた結晶について、凝固の進行方向に垂直な面および平行な面を光学顕微鏡で観察したものの一部が Photo. 2 である。Photo. 2 の (a), (c), (e), (g) は InSb-NiSb 共晶合金の横断面を示し、(b), (d), (f) (h) はそれぞれの縦断面である。斑点状あるいは針状に見えるのが共晶として晶出した NiSb 結晶の針状相である。Photo. 2 は (a) から順に降下凝固速度の遅いものから速いものへと配列しており、斑状組織および針状組織は降下凝固速度の変化と共に粗いものから細かいものへと変化している。このように針状相の大きさは降下凝固速度が遅い程粗大化し、例えば 0.02 mm/min では粒径は 5~10 μ 程度であり、一方速い程粒子が細かく 1.0 mm/min では粒径約 0.5 μ 位となり、且つ密度が大きくなる。針状相の長さは降下凝固速度が速くなる程短くなっている。すなわち 0.02 mm/min では数百 μ の長さになるが、1.0 mm/min では 50~100 μ 程度となり、さらに凝固速度が速くなると 10~20 μ と短くなる。針状相の形状は円柱状が普通であるが、降下凝固速度が 0.02 mm/min より遅くなると三角柱、六角柱のような多角柱になる傾向がある。

Photo. 3 には 6 通りの降下凝固速度の場合について、共晶結晶の横断面の走査電子顕微鏡による 2 次電子像を示した。

種々の降下凝固速度について観察した結果、針状相がほぼ均一に分布しているのは 0.04~1.0 mm/min の範囲であり、0.02 mm/min 以下になると針状相は不均一になり、且つ粗大化してくずれた共晶組織になる傾向がある。また 1.0 mm/min 以上速くなると針状相は細くなるが、その分布および成長方向は不整になる傾向が見られる。なお、針状相は InSb 母体結晶粒界に配列する傾向も見られる。

2. 結晶の方位

共晶合金の成長方向についてロッドの横断面および縦断面の X 線回折を行なった。横断面では InSb 母体結晶は凝固方向に $\langle 110 \rangle$ 方向に成長し、NiSb 針状相の結晶は $\langle 0001 \rangle$ が優先して成長することがわかった。縦断面では、InSb matrix の $\{100\}$ 面と針状相の NiSb の $\{11\bar{2}0\}$ 面または、その面と 90° 方向を回転した $\{10\bar{1}0\}$ 面とがほぼ平行に成長する傾向が見られ、ある程度両者の間に方向性の相関があるのがわかった。Fig. 2 に共晶合金の結晶方位関係のステレオ投影を示した。図中●印は InSb matrix、また○印は NiSb 針状結晶でそれぞれ実際に観察された方向である。ステレオ投影は円の中心に結晶成長方向をとって図示した。

3. 針状相間隔

Fig. 3 に種々の降下凝固速度に対する針状相間隔 λ の変化を示した。各試料は結晶成長始端から 4 cm の部分のロッドの横断面をとり、各 5 箇所測定し、平均した値である。

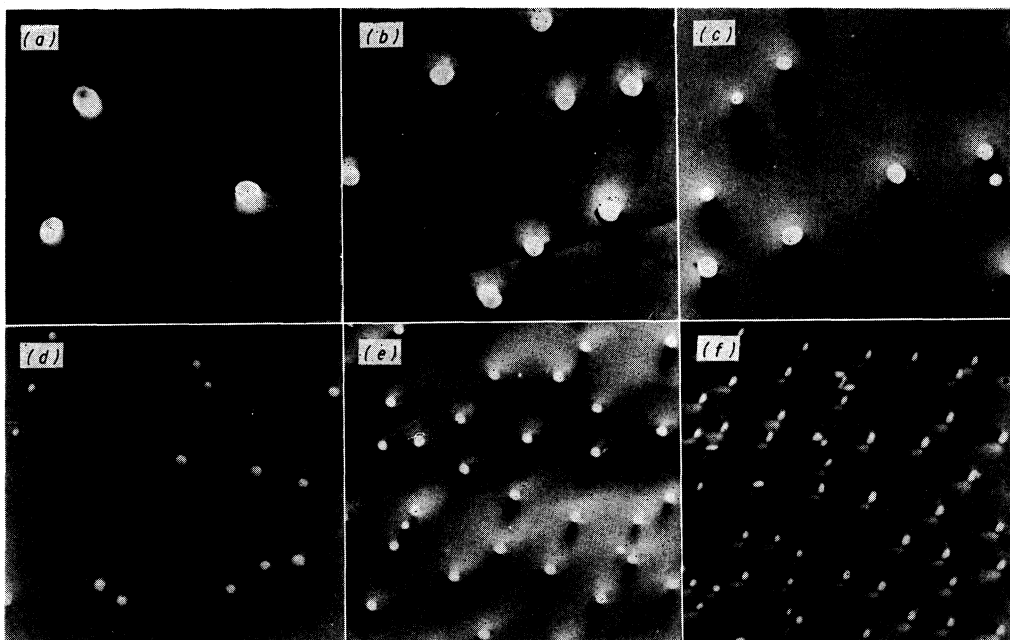


Photo.3 Scanning electron micrograph of unidirectional solidified InSb-NiSb eutectic specimen; Transverse section ($\times 1500 \times 9/10$)

The solidification rate varied from 0.04 to 1.0 mm/min

(a) $R=0.04$ mm/min, (b) $R=0.06$ mm/min, (c) $R=0.08$ mm/min
(d) $R=0.10$ mm/min, (e) $R=0.20$ mm/min, (f) $R=1.0$ mm/min

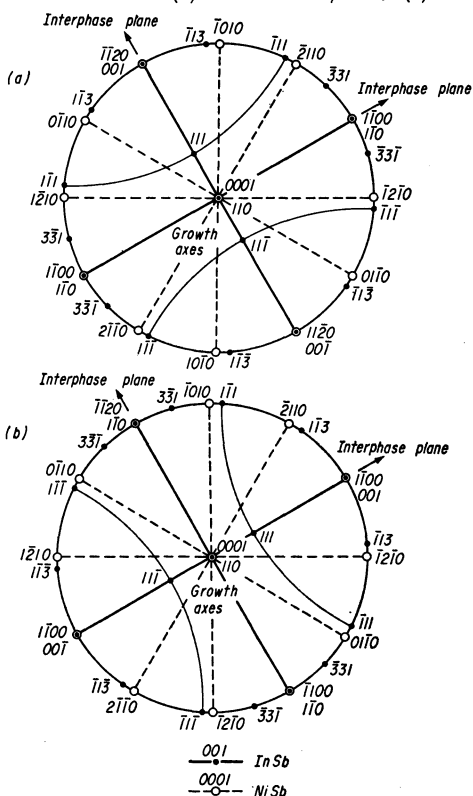


Fig.2 Stereogram showing the observed crystallographic orientation relationship between the eutectic phases.

Rod direction $\langle 110 \rangle$ InSb // $\langle 0001 \rangle$ NiSb
(a) Rod interface $\{110\}$ InSb // $\{10\bar{1}0\}$ NiSb
(b) Rod interface $\{110\}$ InSb // $\{11\bar{2}0\}$ NiSb

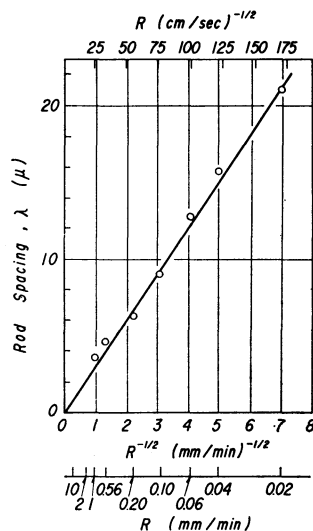


Fig.3 Variation of rod spacing with growth rate for InSb-NiSb system

針状相共晶が成立する場合、Jacksonら⁽⁶⁾によると、凝固速度 R と針状相間隔 λ との間に次の関係式が成立することが示されている。ただし α は NiSb, β は InSb とする。

$$\sqrt{R\lambda^2} = \frac{K(m_\alpha + m_\beta)}{8m_\alpha m_\beta} \cdot \frac{(1+\zeta)C_0M}{D\zeta} = \text{一定} \quad (1)$$

ここで D は α の拡散定数, ζ は針状相 α の体積率, M は ζ に関する定数, C_0 は共晶組成, m_α および m_β はそ

(6) K.A. Jackson and J.D.Hunt : Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), 1129.

れぞれ状態図の NiSb および InSb 相に対する液相線の勾配である。

Fig. 3 から $R\lambda^2$ を求めると、 $R\lambda^2 = 1.57 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{sec}$ となる。この値は、Müller らの水平炉による normal freezing 法で得た値⁽³⁾、 $(8.2 \times 10^4)^{-1} \text{ mm}^3/\text{min}$ すなわち $2.02 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{sec}$ とほぼ一致している。

また、Fig. 4 には降下凝固速度 R と針状相直径 λ_α との関係を示した。 λ_α の値は電子顕微鏡によって写真撮影して測定して得た平均値である。この図から実験的に体積率 ζ を求めると $\zeta = 69$ が得られた。この値は Ni がすべて NiSb として晶出した場合の計算値 $\zeta = 71$ とほぼ一致する。

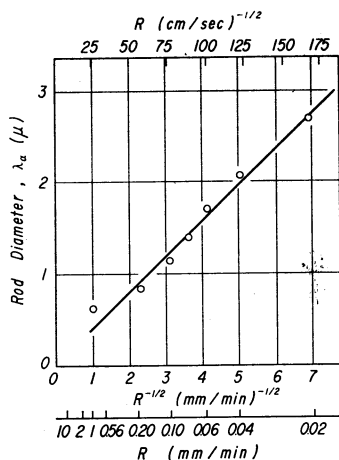


Fig. 4 Variation of NiSb rod diameter with growth rate for InSb-NiSb system

一方、過冷却 ΔT と凝固速度 R との間に $\Delta T = K\sqrt{R}$ の関係があることが知られている⁽⁷⁾。正確な過冷却温度と凝固速度との比例定数 K は求められていないが、Müller⁽²⁾ らは 1.67 mm/min の凝固速度のとき ΔT は約 $14 \sim 21^\circ\text{C}$ と報告している。これから K の概算値を求めると、 $K = 265 \sim 398 \text{ deg cm}^{-1/2} \text{ sec}^{1/2}$ となる[†]。ここで、 $\zeta = 69$ 、 ζ から導かれる値 $M = 0.0209$ ⁽⁶⁾ となる。また、InSb-NiSb の状態図が決定されていないので、仮に各々の融点 (NiSb 1153°C ⁽⁸⁾、InSb 524°C ⁽⁹⁾) と共晶点 (517°C ⁽¹¹⁾)、共晶組成 NiSb $1.8 \text{ wt}\%$ ⁽¹¹⁾ $= 0.0235$ モル分率) を直線で結んで m_α および m_β を求め、また、 $C_0 = 1$ と仮定する。更に Jackson⁽⁶⁾ の式から ΔT が極小値をとる時、これらの値を (1) 式に適用すると、InSb-NiSb 共晶融液中の NiSb 相の拡散定数 D として $3.85 \times 10^{-8} \sim 5.78 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の値が得られた。

4. 電気的測定

得られた InSb-NiSb 共晶合金の磁気抵抗特性を Fig. 5

† K が $265 \sim 398 \text{ deg cm}^{-1/2} \text{ sec}^{1/2}$ のように大きい値を示す本研究の場合に、Jackson-Hunt の式を直接適用することにやや問題がある。ちなみに metallic な共晶である Pb-Sn 系の Hunt と Chilton⁽¹⁰⁾ による測定では $K = 12.9 \text{ deg cm}^{-1/2} \text{ sec}^{1/2}$ と報告されている。

に示した。抵抗の増加率 R_B/R_0 は 10 k gauss で約 16 となり、Weiss ら⁽⁴⁾⁽⁵⁾ の 18 倍という値には及ばなかったが、それに近い値が得られた。更に良好な値を得るために実験条件等を検討中である。なお、測定した試料は凝固速度 0.06 mm/min 、NiSb 共晶相間隔 $\lambda = 12.7 \mu$ 、共晶密度 $7.2 \times 10^5/\text{cm}^2$ 、共晶相直径約 1.7μ の結晶をもちい、試料の大きさは $13 \text{ mm} \times 4.0 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ であった。試料は n 型を示し、室温での比抵抗 (ρ) は約 $2.1 \times 10^4 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ であった。なお結晶製作に際して他元素のドーピングは行っていない。

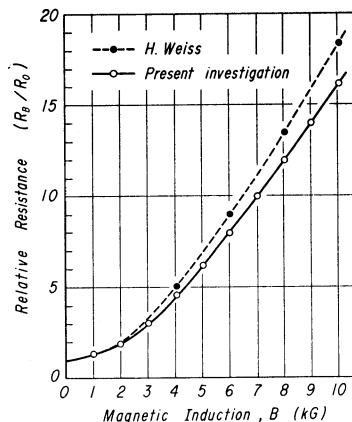


Fig. 5 Relative resistance R_B/R_0 of field plate as a function of magnetic induction B

抵抗の増加率は 4 k gauss までは直線性を示さないが、それ以上ではほぼ直線的に増加する。単位面積当たりの針状 NiSb 結晶の晶出数の変化と抵抗値の関係およびその他の電気的特性については更に検討中である。

IV. 結 言

InSb-NiSb 共晶合金の一方凝固を行ない、凝固過程における降下速度および共晶組織を検討し次の結果を得た。

(1) 一方凝固の InSb-NiSb 結晶は柱状の InSb matrix の多結晶ロッドである。各々の柱状結晶は $\langle 110 \rangle$ 方位に伸びている。各々の柱状結晶は針状の NiSb 結晶と共晶し、NiSb は結晶成長方向に互いに平行に成長し $\langle 0001 \rangle$ 方向に配列する。大きさは、長さ $500 \sim 10 \mu$ 、直径 $5 \sim 0.5 \mu$ 程度であって、凝固速度が速い程大きさは小さい。

(2) X線回折によって InSb matrix と NiSb 針状相の間には結晶方位にある程度の相関が見られ、ほぼ次の方位が優先して成長する。

- (7) A. Moore and R. Elliot : *The Solidification of Metals*, ISI, (1967), 167.
- (8) M. Hansen und K. Anderko : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill, (1958).
- (9) B. D. Lichter and P. Sommelet : *Trans. Met. Soc. AIME*, **245** (1969), 99.
- (10) J. D. Hunt and J. P. Chilton : *J. Inst. Metals*, **92** (1963), 21.

成長方向 $\langle 110 \rangle$ InSb// $\langle 0001 \rangle$ NiSb

整合界面 $\{110\}$ InSb// $\{1\bar{1}00\}$ または $\{11\bar{2}0\}$ NiSb

(3) 針状相間隔 λ と凝固の進行速度 R との間に, $R\lambda^2 = 1.57 \times 10^{-10}$ cm³/sec の関係が成立つ。また, Jackson⁽⁶⁾ によって示された機構で NiSb が成長しているものとす

れば, InSb 中の NiSb 相の拡散定数 D は $3.85 \times 10^{-8} \sim 5.78 \times 10^{-8}$ となった。

(4) 抵抗の変化率 R_B/R_0 が磁場の函数として得られ, 10 k gauss で 16 倍近い値が得られた。