高完全度銅結晶における grown-in 転位の運動開始応力*

栗 下 裕 明** 北 島 貞 吉***

Hiroaki Kurishita and Sadakichi Kitajima : The Beginning of Motion of Dislocations in Highly Perfect Copper Crystals. Using an etch pit technique, which is applicable to distinguish between edge and 30°-screw dislocations, the shear stress τ_0 necessary to move grown-in dislocations in highly perfect copper crystals is studied in relation to the condition of the crystal surface. The main results obtained are as follows: (i) Surface removal results in the remarkable reduction of τ_0 , which is more conspicuous in 30°-screw dislocation than in the edge one. (ii) Both edge and 30°-screw dislocations become very mobile at low stress levels with the reduction of partial pressure of O_2 in the annealing atmosphere. (iii) Neither the surface-step formation in the motion of dislocations with screw character nor jogs along those with the edge character are found to have an important effect on τ_0 .

(Received July 25, 1978)

I. 緒 言

Grown-in 転位の運動開始応力は、厳密な意味での塑性変形の開始応力を意味し、また降伏強度を支配する因子の1つと考えられるため、これまで多くの研究^{(1)~(11)}がなされてきた。

十分に焼鈍された銅結晶中の grown-in 転位の運動開始応力 τ_0 の最小値として、Young⁽¹⁾は 3.9×10^4 Pa, Petroff と Washburn⁽²⁾は 2.0×10^4 Pa, 丸川⁽⁴⁾は約 5×10^4 Pa であることを報告したが、北島⁽⁵⁾⁽⁶⁾や太田⁽⁹⁾はずっと低い 0.2×10^4 Pa 以下であることを報告している。このように τ_0 の最小値は研究者によって著しく異なり、またその結晶の降伏応力 τ_y よりも1ないし2桁低い。さらに、 τ_0 は上述のような低応力レベルから転位の増殖開始またはそれ以上の高応力レベルにわたって分布している。また、各応力レベルまでに運動する grown-in 転位の割合は研究者によって著しく異なる。

一般に使用される銅素材の純度は 99.998~99.999% であり、すべての試料中に本来含まれている微量不純物の転位線への偏析や、焼鈍中の酸素原子またはそれにより形成される Cu_2O 微細析出物による転位固着が考えられる。とくに後者は、転位密度を低下させるための長時間焼鈍時の雰囲気中の酸素分圧によって影響をうけると思われる。一方、前報⁽¹²⁾で示したように grown-in 転位は巨大ジョグをもつ。このジョグが sessile であれば、転位線上のジョグの濃度は τ_0 を支配する可能性がある。また、結晶表面に抜けた転位がらせん成分をもつ場合には、その移動時において表面上に新しいステップが形成される。したがって、このステップ形成に必要な余分のエネルギーが転位

運動に対する抵抗力として作用し、 τ_0 を支配する可能性もある。

ところで、従来の転位運動の測定では重要であるにもかかわらずほとんど考慮されなかったものとして、焼鈍処理後電解研磨によって除去される表面層の厚さと転位運動の判定方法とが挙げられる。前者については、前報⁽¹²⁾で確認したように、転位線は焼鈍したままの結晶表面に垂直であるがその表面層が 20 μm 以上除去された後の新表面に対してはもはや垂直ではない。このような転位線は鏡像力と線張力によって新表面に垂直となろうとするため、as-grown の状態からはずれやすく、したがって表面層が全く除去されていない焼鈍銅結晶の本来の τ_0 よりも低い応力の付加で動き出すことが予想される⁽¹³⁾。他方、転位運動の判定は観察手段の分解能の相違によって当然異なるが、この種の測定に広く用いられている転位エッチピット法に限定しても、転位運動の判定が実験者により異なる可能性が強い。すなわち、転位エッチピット法で広い視野の観察に用いる光学顕微鏡の分解能は約 0.5 μm であるので、応力付加前後での転位端の変位がこの値以上でなければその運動の判定は不可能である。しかし転位端の移動方向には、 $\langle 110 \rangle$ すべり方向に平行なものと $\langle 112 \rangle$ の成分をもつものの両者が存在する。 $\langle 112 \rangle$ の成分をもつ運動は、転位の運動によるものではなく、エッチピットの深さが表面近くの巨大ジョグに達することによる⁽¹²⁾。したがって、本研究のように転位のすべり運動を問題にする場合には、できる限り両者を区別し、すべり運動のみの情報を得ることが不可欠である。

本研究では、以上に述べた諸因子と τ_0 の関係を調べ、

** 九州大学大学院、現在：九州大学工学部 (Graduate School, Kyushu University, Fukuoka. Present address: Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

*** 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

* 1977 年 4 月日本金属学会東京大会に発表

τ_0 の支配因子, ならびに従来の多数の測定結果の間にみられる食い違いの原因について検討した。

II. 実験方法

銅母結晶の育成, 引張試料の整形および結晶の高完全度化のための焼鈍は前報⁽¹²⁾と同じ方法で行った。実験は, まず, 熱サイクル焼鈍⁽¹⁴⁾後結晶表面層を除去せずに死荷重によって応力付加を行い, (1)熱サイクル焼鈍時の雰囲気中の酸素分圧, (2)引張試験温度, (3)らせん成分をもつ転位の移動による結晶表面でのステップ形成, (4)転位線上のジョグ濃度, 等の諸因子と τ_0 との関係を調べた。次に, 結晶表面層除去の影響を調べるため, 応力付加前に表面層と電解研磨によってあらかじめ約 100 μm 除去した試料について個々の転位の τ_0 を測定し, 除去しないものと比較, 検討した。なお上述の(4)については grown-in 転位線上のジョグ濃度を増加させるために, 熱サイクル焼鈍を行った試料の一部を融点近くから室温まで急冷し, さらに 373 K で $8.6 \times 10^3 \text{ s}$ の時効を行った。この急冷法としてまず通常の落下方式により 253 K の塩水へ急冷したところ, 実に約 $10^7/\text{cm}^2$ もの転位増殖が認められた。そこで, 完全度が高く大寸法の結晶では炉中冷却の速度でも熱平衡濃度以上の空孔濃度が保持される⁽¹⁵⁾ことを考慮し, 試料を冷却媒体に直接接触させずに 30 K/s の冷却速度が得られる装置を作製, 使用した。以上の方法で準備した全試料の両端に黄銅製のチャックをアロンアルファ接着剤で装着した。Fig.1 は, チャック装着後の試料のマクロ写真と, 軸方位, すべり面, すべり方向等の幾何学的関係を示す。

転位運動の追跡は, 亜結晶粒界の近くを除く試料中央部約 40~50 mm^2 の $(1\bar{1}1)$ 観察表面上に顔を出す grown-in 転位に対して行った。すなわち, 微小応力から転位増殖開

Fig.1 Macroscopic view of the specimen U-123-1 (a), and geometrical relationships between tensile axis, slip planes, slip directions and specimen surfaces (b).

始までの各応力レベル段階で, 加荷重前と加荷重・除荷重後の転位の位置を多重腐食によって $(1\bar{1}1)$ 表面上に記録し, ただちに顕微鏡撮影して倍率 170 倍の写真上で追跡した。引張応力の付加は死荷重方式により行い, 加荷重時間は各応力レベルで常に 20 秒とした。転位の検出は前報で述べた [A] 腐食液⁽¹²⁾を用いて行い, 転位の運動は純粋刃状と 30° -らせん転位とを常に区別して検討した。

Table 1 に全試料の番号, 寸法, 初転位密度 ρ_0 , 亜結晶粒界の分布, 熱サイクル焼鈍時の雰囲気, 応力付加前の電解研磨による表面層除去量, 観察した刃状と 30° -らせん転位数, N_0^E と N_0^S を示す。軸方位はすべて $[231]$ である。また試験温度は試料 U-123-4 のみが 77 K であり, 他はすべて室温である。焼鈍後のすべての操作に対して, とくに応力付加時に曲げ応力が作用しないように, 細心の注意が払われた。実際, 荷重軸と試料軸とが一致しない場

Table 1 Details of specimens used.

Specimen	Dimension (mm ³)	$\rho_0 (\text{cm}^{-2})$	Sub-boundaries	Annealing atmosphere	Surface removal	$N_0 \left\{ \begin{matrix} N_0^E (\text{edge}) \\ N_0^S (30^\circ\text{-screw}) \end{matrix} \right\}$
U-123-1	3.2×3.1×30	8.3×10^3		Vacuum	100 μm	1150 $\left\{ \begin{matrix} 432 \\ 718 \end{matrix} \right\}$
U-123-2	3.5×3.4×30	7.3×10^2		Purified He	0 μm	303 $\left\{ \begin{matrix} 164 \\ 139 \end{matrix} \right\}$
U-123-4	3.5×3.5×29	2.0×10^3		Purified He	0 μm	606 $\left\{ \begin{matrix} 324 \\ 282 \end{matrix} \right\}$
U-123-6	3.2×2.9×27	8.3×10^2		Purified He	0 μm	240 $\left\{ \begin{matrix} 114 \\ 126 \end{matrix} \right\}$
U-123-9	3.2×3.2×35	2.3×10^3		Vacuum	0 μm	819 $\left\{ \begin{matrix} 365 \\ 454 \end{matrix} \right\}$
U-123-11	3.6×3.7×44	6.7×10^2		Purified He	100 μm	626 $\left\{ \begin{matrix} 392 \\ 234 \end{matrix} \right\}$
Q-123-1	3.6×3.1×32	1.2×10^4		Purified He	0 μm	816 $\left\{ \begin{matrix} 231 \\ 585 \end{matrix} \right\}$

合に生ずる曲げ応力は試料の上端程大きい、測定された運動転位の割合と試料内の場所との間には全く関連性は認められなかった。

III. 実験結果

(111) 結晶表面上に顔を出す転位の移動距離が短い場合には、 $\langle 110 \rangle$ すべり方向への移動とすべりによらない $\langle 110 \rangle$ に垂直な成分をもつ方向への移動の区別が困難であった。そこで移動距離が $2\mu\text{m}$ 以下の転位は運動転位として扱わなかった。したがって、本実験での運動転位とは移動距離が $2\mu\text{m}$ 以上であり、しかも $\langle 110 \rangle$ に平行な方向へすべり運動によって移動した転位を意味する。なお $\langle 110 \rangle$ に平行であるか否かの判定では、ピットの稜は $\langle 110 \rangle$ に平行であるので運動前後での転位位置(ピット中心位置)を結んだ方向がピットの稜に平行であるか否かを基準とした。

Fig.2~8 は、Table 1 に示した 7 本の各試料に対し、付加応力レベルまでに動き出した刃状と 30° -らせんの grown-in 転位数のそれぞれの全観察 grown-in 転位数に対する割合、 N_{00}^E/N_0^E と $N_{00}^S/N_0^S(\%)$ を調べた結果である。これらのグラフの横軸は転位に働く分解せん断応力 τ を示し、縦軸は各 τ までの N_{00}^S/N_0^S と $N_{00}^E/N_0^E(\%)$ を示す。特定の転位が τ の上昇で 2 回以上運動しても N_{00}^S または N_{00}^E は 1 にとどまる。したがって、本測定では実験終了まで電解研磨による表面層除去は許されず、前報で検討した多重腐食法によった。なお τ には試料下端のチャック類の重さ(約 2.4 g)と観察領域までの試料の自重も加味された†。

ところで、エッチピットの白・黒のコントラストからその転位が刃状か 30° -らせんかがわかり、また転位の運動方向からすべり面を知ることができる。Table 2 は、交差すべり面に平行な (111) 結晶表面に顔を出す 9 種類の各

Table 2 Schmid factors of slip systems in the specimens with the axial orientation, $\langle 123 \rangle$.

Slip plane	Slip system	Character	Schmid factor
Primary	(111) [101]	Primary	Edge 0.467
	(111) [011]	Coplanar	30° -screw 0.117
	(111) [110]	Coplanar	30° -screw 0.350
Conjugate	(111) [011]	Conjugate	Edge 0.292
	(111) [101]		30° -screw 0.117
	(111) [110]		30° -screw 0.175
Critical	(111) [101]	Critical	30° -screw 0.350
	(111) [011]		Edge 0.175
	(111) [011]		30° -screw 0.175

† これらの重さのみによって転位が受ける τ は、対象とする転位の属するすべり系と観察領域内でのその位置によって変化するが、Fig.1 に示した試料の場合で τ は $3.9 \times 10^2 \text{ Pa} \sim 2.1 \times 10^3 \text{ Pa}$ の範囲にある。

すべり系転位の性格と、その転位に働くせん断応力の Schmid factor を示す。この表から、純粋刃状転位に作用する τ は一義的に評価できること、しかし 30° -らせん転位に対しては 1 枚のすべり面内に 2 種類のバーガース・ベクトルがあり、そのいずれであるかは一義的に定まらないことがわかる。そこで、U-123-9 試料において動いた 30° -らせん転位の活動すべり面を Schmid factor との関連で検討したところ、Fig.2 の挿入図に示すように、Schmid factor の小さい (0.175) 共役すべり面上では 1 個も動かず、0.35 という大きな Schmid factor を含むすべり面と臨界すべり面上ではほぼ同数の 30° -らせん転位が $\tau \approx 0.13 \text{ MPa}$ までに動いていた。したがって、 30° -らせん転位に対しては Schmid factor の大きいものが動くとして τ を評価した。

まず、応力付加前に結晶表面層を除去せずに τ_0 を測定した結果である Fig.2~6 について述べる。

Fig.2 は、北島⁽⁵⁾⁽⁶⁾、太田⁽⁹⁾、頼田⁽¹⁰⁾らと同様に $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の真空中で 2 週間の熱サイクル焼鈍を行った U-123-9 試料に室温で加荷重した場合の結果である。この結果は北島、太田、頼田らが結晶表面を電解研磨で除去した場合とは著しく異なり、実に $\tau = 0.12 \text{ MPa}$ の応力レベルに達して始めて 30° -らせん転位の運動が始まり、それまでは grown-in 転位の運動は全く認められない。したがって本試料の τ_0 の最小値は約 0.12 MPa ということになるが、この値は、本実験で用いた他のいずれの試料およびすでに述べた従来の研究者の測定値よりも数倍ないし 1 桁以上高い。さらにまた、刃状転位は 30° -らせん転位よりもさらに動きにくく、増殖転位列が (111) 結晶表面上でエッチピットの列として初めて認められた $\tau_m = 0.18 \text{ MPa}$ においてもまだ 1 個も動いていない。すなわち、この試料では grown-in 刃状転位の運動が全く認められないまま転位増殖が生じたことになる。Photo.1 は、 $\tau_m = 0.18$

Fig.2 Relation between N_{00}/N_0 (N_{00}^E/N_0^E or N_{00}^S/N_0^S) and shear stress, in specimen U-123-9 stressed at room temperature. This specimen was previously annealed in a vacuum and stressed without surface removal. τ_m is the shear stress where the characteristic dislocation multiplication was first observed.

Photo.1 Photograph showing dislocation etch pits just after multiplication in specimen U-123-9. Arrows indicate the grown-in 30°-screw dislocations moved at stress levels less than τ_m . No grown-in edge dislocations (large light pits) moved at stress levels up to τ_m .

MPa で始めて (111) 表面上に認められた増殖転位列を示すエッチピット写真である。多重腐食のため grown-in 転位に対応するピットのサイズはかなり大きい。この中で、黒ピットは 30°-らせん転位であり運動したため平滑底になっているものが多く、一方白ピットは刃状転位で点状底であり動いていないことがわかる。また小さなピットの列が増殖転位の列に対応する。

一方、Fig.3 は、酸素分圧 P_{O_2} が 10^{-8} Pa 以下の純化した He 雰囲気中で 2 週間の熱サイクル焼鈍を行った試料 U123-2 の表面層を電解研磨によって除去せずに、室温で加荷重した結果である。真空中焼鈍の Fig.2 と比較すると、その τ_0 の最小値よりも 1 桁以上低い $\tau \approx 1 \times 10^4$ Pa の応力レベルから、運動するものの割合は少ないが、刃状ならびに 30°-らせん転位がともに動き出している。

以上の結果はいずれも応力付加前に表面層を除去しない場合の結果であり、焼鈍時の雰囲気中の酸素分圧が異なるだけであるから、 τ_0 は焼鈍雰囲気中の酸素分圧によって強い影響をうけることがわかる。

Fig.4 は、 τ_0 と試験温度の関係を調べるために 77 K で加荷重した際の結果である。この試料 U-123-4 は、室温で加荷重した前出の Fig.3 の試料 U-123-2 と同じ条件下

Fig.3 N_{v0}/N_0 versus shear stress in specimen U-123-2 stressed at room temperature without surface removal.

Fig.4 N_{v0}/N_0 versus shear stress in specimen U-123-4 stressed at 77 K without surface removal.

Photo.2 Motion of edge dislocations at shear stress as low as $\tau = 1.1 \times 10^4$ Pa in specimen U-123-4 stressed at 77 K.

で作製され、表面層は除去されていない。Fig.4 と Fig.3 とから、77 K でも室温と同様に非常に低い応力レベルから grown-in 転位は動き出しており、しかも同じ応力レベルでみると運動転位の割合は 77 K の方が室温よりもやや高いことがわかる。Photo.2 に 77 K で $\tau = 1.1 \times 10^4$ Pa という非常に低応力下で動いた grown-in 刃状転位 (白ピット) の例を示す。

Fig.5 は、らせん成分をもち結晶表面に抜けた転位が移動する際に必要な結晶表面上でのステップ形成が τ_0 に与える影響を調べたものであり、試料 U-123-6 を腐食液中に浸して加荷重を行った。腐食液中では絶えず結晶表面の原子はとり去られているので、らせん成分をもつ転位の移動に必要なステップ形成を助ける方向に原子がとり去られる可能性が常に存在する。いまこの U-123-6 試料と同じ条件下で作製した U-123-2 試料に対する結果 (Fig.3) と Fig.5 を比較すると、腐食液中での加荷重によって 30°-らせん転位がとくに動きやすくなる傾向は認められない。したがって、結晶表面上でのステップ形成は τ_0 に影響を与えるほどの抵抗力とはなり得ないことがわかる。

Fig.6 は、grown-in 転位線上のジョグ濃度が τ_0 に与える影響を調べるために、融点近くから急冷しさらに時効

Fig.5 N_{v0}/N_0 versus shear stress in specimen U-123-6, immersed in the etchant during loading without surface removal.

Fig.6 N_{v0}/N_0 versus shear stress in specimen Q-123-1 with high jog density without surface removal.

した試料 Q-123-1 に対する結果である†。急冷と時効によってジョグ濃度が增大しても、Fig.2, 4 と同様に、かなりの割合の grown-in 転位が低応力レベルで動き出している††。したがって、転位線上のジョグ濃度は τ_0 を支配する因子ではありえないと考えられる。

ところで、純化した He 中焼鈍結晶での結果 (Fig.3~6) をみると、真空中焼鈍銅結晶での結果 (Fig.2) と異なり、刃状と 30°-らせん転位の動きやすさの間にはとくに明確な差異は認められないことがわかる。

次に、応力付加前の結晶表面層除去が τ_0 に与える影響について述べる。

Fig.7 は、 τ_0 が最も高い値を示した U-123-9 試料 (Fig.2) と同一条件下で 2 週間の熱サイクル焼鈍を行った U-123-1 試料を、電解研摩によってあらかじめその表面層を 100 μ m 除去してから室温で加荷重した場合の結果を示す。試料の育成から焼鈍時に至るまでの条件が全く同じである Fig.2 と比較すると、応力付加前の表面層除去によ

Fig.7 N_{v0}/N_0 versus shear stress in specimen U-123-1 of which surface layer was removed by 100 μ m prior to stressing at room temperature. This specimen was previously annealed in vacuum.

Fig.8 N_{v0}/N_0 versus shear stress in specimen U-123-11 of which surface layer was removed by 100 μ m prior to stressing at room temperature. This specimen was previously annealed in purified He gas.

て grown-in 刃状、30°-らせん転位のいずれも極めて動きやすくなり、しかも運動転位の割合は τ_m の応力レベルまで τ の増加とともにほぼ直線的に増加することがわかる。

Fig.8 は、試料 U-123-11 を、先の Fig.3~6 の場合と全く同様に純化した He 中で 2 週間の熱サイクル焼鈍を行った後、表面層をあらかじめ 100 μ m 除去してから室温で加荷重した場合の結果を示す。Fig.3~6 と比較すると、非常に低い応力レベルで動く grown-in 転位の割合が激

† 空孔の sink を転位のみとし、急冷時に得られた冷却曲線、 $T = T_0 + (T_Q - T_0) \exp(-\delta t)$ ($T_0 = 285$ K, $T_Q = 1320$ K, $\delta = 2.75 \times 10^{-2}$ /s), を用いて急冷により凍結された空孔濃度 C_0 を評価すると、 $C_0 = 5.8 \times 10^{-5}$ となり、この値は T_Q での平衡濃度の 58% に達する。

†† 焼入空孔を吸収してジョグ濃度を増加するのは刃状転位のみである。(111) 表面上に出現する転位はすべて刃状成分をもつから、観察される全転位が急冷と時効によってジョグ濃度を増加したことになる。

増していること、また Fig.3~6 と異なり刃状と 30°-らせん転位の動きやすさの間には明らかな相違が認められ、30°-らせんは刃状転位よりも動きやすいことがわかる。さらにまた、 $\tau \approx 1 \times 10^4$ Pa という非常に低い応力レベルで全運動転位のほとんどが動き出し、それ以上の応力を付加しても新たに動く転位は非常に少ない。

また、以上のすべての結果と初転位密度 ρ_0 (Table 1 参照) との関係を検討すると、両者の間には明確な関係は認められない。したがって τ_0 は ρ_0 とは無関係な因子によって支配されていることになる。

IV. 考 察

純度が公称 99.999% で十分に焼鈍された銅結晶の τ_0 についての従来の測定結果は、程度の差こそあれ応力付加前に電解研摩等で表面層を除去した試料に対するものである。この場合、すでに示したように、応力付加前の結晶表面層の除去は grown-in 転位を著しく動きやすくする。したがって、 τ_0 の支配因子を検討しうだけの基本的な情報を得るためには、表面層除去との関係で τ_0 を測定する必要がある。また、転位運動の判定に付随する任意性を避けるために、本実験では運動転位の定義を示した。

すでに示した結果である Fig.2~8 は、以上の点を考慮して得られたものであり、したがって τ_0 の支配因子を検討するための基本的な情報を与えるものと考えられる。そこで、まずこれらの結果にもとづき τ_0 の支配因子を検討する。 τ_0 が焼鈍雰囲気中の酸素分圧によって強い影響を受けた事実は、長時間の焼鈍過程で結晶内部へ拡散した酸素が τ_0 と関係あることを示している。最近の報告によると、銅結晶中への酸素の固溶限度は 1323 K で約 44 ppm, 973 K で約 2 ppm であり⁽¹⁶⁾、とくに室温付近での酸素の固溶量は無視できるほど小さい。したがって、融点近くの高温で結晶中に固溶した酸素は、焼鈍を終えて冷却する過程で転位線あるいは表面近くで Cu_2O † として析出すると考えられる。本実験では測定上の困難さのためにそのような析出物の検証はなされていないが、上に述べたことから、 τ_0 を支配するものとして Cu_2O 微細析出物をあげることができる。また、酸素の影響を強くうけた場合には、刃状転位は 30°-らせん転位に比べ極めて動きにくい結果 (Fig.2) は転位固着理論から期待されるものと矛盾しない。さらに、刃状成分を有する grown-in 転位上のジョグ濃度 (Fig.6)、らせん成分をもち表面に抜けた転位の移動のための表面上でのステップ形成 (Fig.5)、および初転位密度 ρ_0 等は、 τ_0 の支配因子としては考えられないことが明らかにされた。これらの結果も Cu_2O による転位固着力が τ_0 の支配因子であることを支持するものといえる。

† Cu_2O は低温では不安定で $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + \text{O}$ に分解するといわれているがこの反応は非常に遅いことが知られており、低温でも主たる酸化物は Cu_2O と考えられる。

一方、77 K と室温での τ_0 の間にはほとんど差異が認められなかった結果は丸川⁽⁴⁾の結果と似ている。ただしこの結果を同じ応力レベルで比較すると、77 K の方が室温よりも刃状、30°-らせん転位とも運動したものの割合がやや高い (Fig.3 と 4)。この差異は主として用いた 2 本の結晶の間の内部構造の相違によるものと思われる。すなわち、複数の結晶を用いる限り grown-in 転位の周りの Cu_2O の密度、分布を等しく制御することは極めて困難である。したがって、この結果をもって τ_0 は試験温度に全く依存しないとの結論に至るのは妥当でないと思われる。そこで著者らは 1 本の結晶に対し腐食液中で長時間の応力付加を行うことにより、個々の grown-in 転位が動き出すまでの待ち時間を測定した。その結果、同じ応力レベルでの動き出すまでの待ち時間にはかなりの分布が認められ、しかもそれらは熱活性化過程と判断できる時間内にあるものが存在した⁽¹⁷⁾。このことは、さらに検討を要するが、内部構造が全く同等である結晶を用いれば多数の grown-in 転位についての測定結果である $N_{90}/N_0 - \tau_0$ は試験温度の増加につれて増大する可能性を示唆するものである^{††}。しかし、先に示したように全く同一の条件下で熱サイクル焼鈍を行い内部構造の間に大した相違は期待されない 2 本の結晶を用いたにもかかわらず室温の方が 77 K よりも動く転位の割合がやや少ないという事実から、 τ_0 が試験温度に依存するような grown-in 転位の割合は少なく、したがって $N_{90}/N_0 - \tau_0$ は試験温度に依存してもそれは小さいと思われる。

ところで、応力付加前に表面層を全く除去しない試料では焼鈍雰囲気中の酸素分圧が高い試料に限り 30°-らせんの方が刃状転位よりも動きやすかった (Fig.2~6) が、応力付加前に表面層を約 100 μm 除去すると焼鈍時の酸素分圧とは無関係に 30°-らせんは刃状転位よりも極めて動きやすくなった (Fig.7, 8)。また、表面層除去後の 2 つの結果 (Fig.7, 8) においても、酸素分圧の高い真空中焼鈍結晶では運動転位の割合は τ の増加とともにほぼ直線的に増加するのに対し、酸素分圧の低い He 中焼鈍結晶では実に $\tau \approx 1 \times 10^4$ Pa の低応力で全運動転位のほとんどが動き出した。焼鈍したままの表面層では結晶内部よりも転位を固着する Cu_2O の濃度が高い可能性があるが^{†††}、この観点

†† 最近、Neuhäuser ら⁽¹¹⁾はまず 77 K で $N_{90}/N_0 - \tau_0$ を測定した後同じ試料を再度焼鈍してから室温でさらに $N_{90}/N_0 - \tau_0$ を測定し、動く転位の割合は 77 K の方が少ないことを報告している。この場合、1 本の試料を用いてはいるが焼鈍前後での初転位密度は異なっており、変形前の内部構造が焼鈍によって再現された確証はない点にやはり問題が残る。

††† 酸素の銅結晶中への拡散の活性化エネルギー $Q = 1.1 \times 10^{-19}$ J ($D_0 = 0.017 \text{ cm}^2/\text{s}$)⁽¹⁸⁾を用いて 2 週間の熱サイクル焼鈍後の酸素の拡散距離を評価すると数 cm となり、結晶の 1 辺の寸法よりも 1 桁程度大きい。しかし、最終的な Cu_2O の析出は熱サイクル焼鈍を終えて炉中冷却する過程で生ずるので、その冷却時における酸素の表面から結晶内部への拡散を考えると、拡散温度は低下し拡散時間も数時間と短いために表面層部分に限られ、したがって Cu_2O の濃度は結晶内部よりも表面層の近くでやや高いことが考えられる。

からでは上記の事実は理解できない。そこで次のように考
える。

著者らは前報において、焼鈍したままの表面から約 20 μm 以上の内部での転位線は新表面に垂直でなく、すべ
り面上で湾曲していることを確認した。この場合、新表面に
対し転位線を垂直にしようとする力が働く。いま、長さ l
の転位が新表面と θ の角度をなすとすれば、その転位を表
面に垂直にしようとする力は $T \cos \theta$ で与えられる。ここ
に T は転位の線張力であり、次式で記述される⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。

$$T(\alpha) = (\mu b^2 / 4\pi) \{ (1 + \nu - 3\nu \sin^2 \alpha) / (1 - \nu) \} \ln(R/r_0) \quad (1)$$

α は転位線とパーガース・ベクトルのなす角、 μ は剛性
率、 b はパーガース・ベクトルの大きさ、 ν はポアソン
比、 R と r_0 はそれぞれ outer, inner cutoff distance で
ある。いま $\nu = 0.34$ とし、式 (1) より刃状転位 ($\alpha = \pi/2$)
と 30° -らせん転位 ($\alpha = 0$) の線張力の比を求めると約 0.3
となる。長さ l の転位が上記の $T \cos \theta$ によって表面に垂
直になるとすれば、次の関係式が成立する。

$$T \cos \theta \geq \tau_0 b l \quad (2)$$

ここで、 τ_0 は表面層を除去しないときに転位を動かすに
要する応力、つまり表面に垂直でかつ Cu_2O によって固着
されている転位を動かすに必要な応力である。上式におい
て長さ l の転位が新表面に垂直になろうとしてはずれるこ
とのできる固着力 τ_0 は T に比例しているの、新表面に
垂直でないとき 30° -らせん転位は刃状転位よりも大きな
 τ_0 からはずれることが可能となる。 τ_0 は Fig. 2 (真空中焼
鈍結晶) と Fig. 3~6 (純化した He 中焼鈍結晶) で与えら
れる。 θ については前報の結果 (Photo. 5)⁽¹²⁾ より評価で
き、小さいもので $\theta \approx \pi/3$ 程度である。いま、 $\{111\}$ 観察
表面上での転位端の移動距離が運動転位の判定の基準とし
た $2 \mu\text{m}$ 以上となるために Cu_2O による固着からはずれね
ばならない l を評価すると、 $\tau = 1 \times 10^4 \text{ Pa}$ の低応力におい
ては刃状転位で $l \geq 50 \mu\text{m}$ 、 30° -らせん転位で $l \geq 80 \mu\text{m}$ と
なる。そこで $\theta = \pi/3$ としてこの l にわたってはずれるこ
とのできる τ_0 を式 (2) から求めると、刃状で $\tau_0 \leq 5 \times 10^4$
Pa、 30° -らせんで $\tau_0 \leq 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ となる。したがって、か
なりの転位の τ_0 がこれらの値より小さな値をもつ (Fig. 3
~6) 純化した He 中焼鈍結晶では、応力付加前の表面層除
去によって $\tau = 1 \times 10^4 \text{ Pa}$ の非常な低応力で Fig. 8 のよう
に刃状と 30° -らせん転位が急激に動き出すこと、また
 $\tau_0 \geq 1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ である真空中焼鈍結晶 (Fig. 2) では、応力
付加前の表面層除去によって固着からはずれることのでき
る転位は少なく、 $\{111\}$ 表面上で $2 \mu\text{m}$ 以上の移動を示し
運動したと判定されるにはさらに外力を必要とすることが
理解される。また、後者の場合 Fig. 2 から明らかなよう
に、 30° -らせん転位の τ_0 そのものは狭い範囲に分布して
いるにもかかわらず、その表面層を約 $100 \mu\text{m}$ 除去すると、
運動転位の割合はある大きさの τ で急激な増加を示さずに
広い τ にわたってほぼ直線的に増加した。この事実は、表

面層除去後の新表面に対してすべての転位の θ が同じでは
なく、大きな分布をもつことに起因すると考えられる。

次に以上の結果をもとにして、従来の測定結果の間の食
い違いについて検討する。

本実験では、他の研究者の結果よりも非常に低い τ_0 を
報告した北島⁽⁵⁾⁽⁶⁾、太田⁽⁹⁾、頼田⁽¹⁰⁾と同様に、熱サ
イクル焼鈍を行った試料に対し τ_0 の測定を行った。しか
し、得られた結果は焼鈍方法以外の因子に強く依存し、大
きな相違が認められた。このことは、従来の測定結果の間
の食い違いが焼鈍方法の相違に起因した転位構造の相違に
よるものではないことを示している。よって他の原因を検
討する。

すでに示したように、北島、太田、頼田らと同じ条件下
で作製した結晶を、表面層を全く除去せずに応力付加を行
って τ_0 を測定すると、 τ_0 の最小値は従来のすべての測定
値よりも数倍ないし 1 桁以上高い (Fig. 2)。一方、その結
晶と同一条件下で作製した結晶に対し表面層を $100 \mu\text{m}$ 除
去してから応力付加を行うと、 τ_0 の最小値は従来北島らに
よって報告された最低値にほぼ等しい (Fig. 7)。したがっ
て従来の多数の測定結果は、応力付加前の表面層除去のみ
が異なるこの 2 本の結晶の測定結果の範囲内にあることが
わかる。ところで、長時間焼鈍の後、grown-in 転位を良
好なエッチピットとして観察するためには $\{111\}$ 観察表面
を平滑にせねばならず、そのため通常電解研磨により結晶
表面層が除去される。この表面層除去量は、結晶の高完全
度化のための焼鈍時の金属蒸発による結晶表面起伏の程度
に依存し、焼鈍前の $\{111\}$ 表面の平滑化が十分であれば焼
鈍時の雰囲気と焼鈍期間によって異なるものとなる。たと
えば、融点直下で長期間にわたり真空焼鈍した結晶の表面
には非常な起伏が生じ、再度平滑な $\{111\}$ 表面を得るには
 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度の表面層除去が必要である。また、焼鈍
雰囲気が高純度の $\text{H}_2, \text{He}, \text{Ar}$ 等の場合、あるいは真空中
でも短期間焼鈍の場合には、焼鈍後の表面状態は焼鈍前と
あまり変わらず、平滑化のための表面層除去を行わずとも
grown-in 転位をエッチピットとして観察できる場合があ
る。これまで、 τ_0 への影響を考慮して応力付加前の表面
層除去量を明記した報告はないようであるが、上に述べた
ような焼鈍条件の相違から、従来の各研究者が使用した結
晶の応力付加前の表面層除去量の相違を推定できるものと
思われる。Table 3 に、従来の研究者が用いた試料の焼
鈍条件と、 $\tau = 6.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ の低応力レベルまでに動いた
grown-in 転位数の全 grown-in 転位数に対する割合、
 $N_{\text{go}}/N_0(\%)$ を示す。各々の焼鈍条件から推察して、
Young⁽¹⁾、Petroff⁽³⁾、丸川⁽⁴⁾が用いた結晶はほとんど
表面層除去を必要としなかったと思われる。なおこれらの
結晶では低応力レベルで動く grown-in 転位は非常に少な
い。一方、かなりの量の表面層除去を必要とした北島⁽⁵⁾⁽⁶⁾、
頼田⁽¹⁰⁾の結果では多数の grown-in 転位が動いている。
したがって、 τ_0 についての従来の測定結果の間の食い違

Table 3 Annealing atmosphere and time dependence of N_{v0}/N_0 under stresses less than 6×10^4 Pa.

Authors	Annealing atmosphere	Annealing time (s)	N_{v0}/N_0 (%) $\tau \leq 6 \times 10^4$ Pa
Young ⁽¹⁾	H ₂	$4.3 \sim 6 \times 10^5$	~ 3
Petroff & Washburn ⁽³⁾	Purified He	3.6×10^5	4~5
Marukawa ⁽⁴⁾	Vacuum	8.6×10^3	~ 2
Kitajima ⁽⁵⁾⁽⁶⁾ Tonda ⁽¹⁰⁾	Vacuum	$6.0 \sim 8.6 \times 10^5$	12~53

いは、主として応力付加前の表面層除去量の相違によるものと考えられる。さらに、各研究者が使用した結晶中の Cu₂O 濃度の相違、また先に述べたように転位運動の判定基準の相違も、食い違いの原因としての可能性がある。

V. 結 言

十分に焼鈍された銅結晶における grown-in 転位の運動開始応力 τ_0 の支配因子、および従来の測定結果の間にみられる食い違いの原因について、転位エッチピット法により検討し、以下の結果を得た。

(1) τ_0 は焼鈍時の雰囲気中の酸素分圧によって強い影響を受ける。すなわち、 1×10^{-3} Pa の真空中焼鈍結晶では刃状、30°-らせん転位とも非常に動きにくく、しかも両者の間には顕著な相違がみられ、刃状は 30°-らせんよりさらに動きにくい。一方、酸素分圧が 10^{-8} Pa 以下の純化した He 雰囲気中で焼鈍した結晶では、非常に低い応力レベルから grown-in 転位は動き出し、しかも刃状と 30°-らせん転位の動きやすさには明確な相違は認められない。

(2) 焼鈍処理後、応力付加前の結晶表面層の除去は grown-in 刃状と 30°-らせん転位をとともに極めて動きやすくし、しかも両者の間の動きやすさには歴然とした差異が生ずる。すなわち、焼鈍時の雰囲気中の酸素分圧とは無関係に 30°-らせんは刃状よりも著しく動きやすくなる。さらにまた、真空中焼鈍結晶では運動転位の割合は τ の増加とともにほぼ直線的に増加するのに対し、He 中焼鈍結晶では実に $\tau = 1 \times 10^4$ Pa の低応力で全運動転位のほとんどが動き出す。

(3) 2本の結晶で測定した室温と 77 K での運動転位の割合は 77 K の方が室温よりもやや高い。これは τ_0 の試験

温度依存性があっても小さいことを示していると思われる。

(4) 刃状成分をもつ grown-in 転位上のジョグ濃度は、 τ_0 にさしたる影響を与えない。

(5) らせん成分をもち結晶表面に抜けた転位の移動時に必要な表面上でのステップ形成は、 τ_0 にほとんど影響を与えない。

(6) 初転位密度と τ_0 との間に明確な関係は認められない。

以上の結果から、 τ_0 は主として焼鈍中に形成された Cu₂O による転位固着によって支配されており、また τ_0 に関する従来の多数の測定結果の間にみられる食い違いは、主に応力付加前の表面層除去量の相違によるものと考えられた。

文 献

- (1) F. W. Young : J. Appl. Phys., **32** (1961), 1815.
- (2) 鈴木 平 : 金属物理, **11** (1965), 253.
- (3) P. Petroff and J. Washburn : J. Appl. Phys., **317** (1966), 4987.
- (4) K. Marukawa : J. Phys. Soc. Japan, **22** (1967), 499.
- (5) S. Kitajima, H. Tonda and H. Kaieda : Proc. Int. Conf. on Strength of Metals and Alloy, Suppl. to Trans. JIM, **9** (1968), 740.
- (6) 北島貞吉 : 日本金属学会会報, **6** (1967), 691.
- (7) A. S. Argon and W. T. Brydges : Phil. Mag., **18** (1968), 817.
- (8) 丸川健三郎 : 日本金属学会会報, **8** (1969), 569.
- (9) M. Ôta, Y. Miura and S. Kitajima : Trans. JIM, **14** (1973), 256.
- (10) 頼田英機, 北島貞吉, 海江田弘也 : 日本金属学会誌, **37** (1973), 164.
- (11) H. Neuhäuser and G. Schulz : Phys. Status Solidi, (a) **43** (1977), 493.
- (12) 栗下裕明, 北島貞吉 : 日本金属学会誌, **42** (1978), 973.
- (13) 鈴木秀次 : 日本金属学会会報, **8** (1969), 90.
- (14) 北島貞吉, 太田道雄, 海江田弘也 : 日本金属学会誌, **32** (1968), 164.
- (15) F. W. Young, Jr., T. O. Baldwin and F. A. Sherill : Lattice Defects and Their Interaction, Ed. by R. R. Hasiguchi, Gordon and Breach, New York, (1967), 543.
- (16) V. M. Horrigan : Met. Trans., A, **8A** (1977), 785.
- (17) 栗下裕明, 北島貞吉 : 日本金属学会講演概要, (1978・4月), 232.
- (18) 金属データブック (日本金属学会編), 丸善, (1974), 25.
- (19) G. de Wit and J. S. Koehler : Phys. Rev., **116** (1959), 1113.
- (20) Y. T. Chou and J. D. Eshelby : J. Mech. Phys. Sol., **10** (1962), 27.