(6) ロゼットパターンは Al 濃度の増加により種々の形態を示したが、それらはメルト中の Al 酸化物が固液界面によって捕獲された結果として形成されたものである。また、この酸化物の形成により Cu 中の溶存酸素が除去されることが Al 添加による低転位密度結晶の成長と結びついているものと考えられる。

最後に、本研究の実験に協力された本学学生 星野剛一 (現在：神戸製鋼株式会社)、工藤則行 (現在：秋田県警)、渡辺雅二 (現在：日本鋼管株式会社)、大浜弘之 (現在：日本鋼管工事株式会社)、松森啓二 (現在：日信工業株式会社) および武田正文 (現在：佐佐木メタル工業株式会社) の諸氏に感謝します。また、本研究の一部は文部省科学研究費の補助の下で行われたことを付記し、あわせて感謝します。

文 献

- (1) F.W.Young, Jr. and J.R.Savage : J.Appl. Phys., **35**(1964), 1917.
- (2) W.A.Tiller : J.Appl.Phys., **29**(1958), 611.
- (3) J.Friedel : *Dislocations*, Pergamon, (1964), 206.
- (4) K.A.Jackson : Phil.Mag., **7**(1962), 1615.
- (5) V.V.Damiano and G.S.Tint : Acta Met., **9**(1961), 177.
- (6) M.D.Hunt, J.A.Spittle and R.W.Smith : J. Crystal Growth, **3**, **4**(1968), 656.
- (7) A.J.Goss, K.E.Benson and W.G.Pfann : Acta Met., **4**(1956), 332.
- (8) W.Bardslay, J.B.Mullin and D.T.J.Hurle : *The Solidification of Metals*, The Iron and Steel Inst., (1968), 93.
- (9) P.G.Deo and S.D.Sharma : Phil. Mag., **10**(1964), 423.
- (10) K.R.Evans and W.F.Flanagan : Phil. Mag., **14**(1966), 1131.
- (11) J.Watanabé, Y.Imashimizu, H.Nagumo and K.Tsukamoto : J.Crystal Growth, **24/25**(1974), 414.
- (12) D.Jaffrey and G.A.Chadwick : Phil. Mag., **18**(1968), 573.
- (13) 山本美喜雄, 渡辺慈朗 : 結晶工学ハンドブック, 共立出版, (1971), 388.
- (14) F.W.Young, Jr. : J.Appl. Phys., **32**(1961), 192.
- (15) K.Marukawa : J.Appl.Phys.Japan, **6**(1967), 944.
- (16) 井上哲夫, 渡辺慈朗, 三浦恒雄, 山本美喜雄 : 日本金属学会誌, **36**(1972), 256; Trans.JIM, **14**(1973), 285.
- (17) J.D.Livingston : *Direct Observation of Imperfections in Crystals*, Interscience Pub., (1962), 115.
- (18) W.A.Tiller, K.A.Jackson, J.W.Rutter and B.Chalmers : Acta Met., **1**(1953), 428.
- (19) R.M.Sharp and A.Hellawell : J.Crystal Growth, **11**(1971), 77.

日本金属学会誌 第 45 巻 第 10 号 (1981) 996~1002

急冷 Cu 結晶 (111) 面におけるエッチピークの形成について*

菅 原 茂 夫** 渡 辺 慈 朗**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 10 (1981), pp. 996~1002

On the Formation of Etch Beaks on the (111) Surfaces of Rapidly-Cooled Copper Crystals

Shigeo Sugawara** and Jirô Watanabé**

The (111) surfaces of copper crystals rapidly-cooled from 1273 K in a purified Ar atmosphere were etched in three kinds of dislocation etchants, and the etch patterns were studied by means of optical and electron microscopies. From the replica examinations with an optical microscope dark and deep etch pits with beaks were found in addition to the normal dislocation etch pits. Their densities amounted to $10^7 - 10^8 \text{ m}^{-2}$, two orders of magnitude less than those of the normal ones. When the crystal was etched for a long period, the etch pits with beaks gradually changed from sharply-pointed and deep ones to flat-bottomed and shallow ones, and finally disappeared, while small ones newly appeared at some other places. It is noted that such etch pits cannot be observed in copper crystals slowly-cooled from the same temperature in Ar atmosphere. Detailed observations of the replicas with an electron microscope revealed that the beaks extended into the inside of the crystal from the apex of the etch pits along the oblique [110] (otherwise [101] or [011]) direction though details of their shapes varied with changing etching solution. Defect ribbons with a somewhat complicated structure were observed in thin films obtained from the rapidly-cooled copper crystal, which might presumably be associated with the etch beaks.

(Received April 6, 1981)

** 秋田大学鉱山学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Mining College, Akita University, Akita)

* 1979 年 10 月 日本金属学会名古屋大会に一部発表

I. 緒 言

結晶を適当な熱的あるいは化学的条件下で腐食すると、低指数結晶面に規則的な形状をもったエッチピットが形成される。エッチピットは腐食によって結晶小面が現出する結果として形成されるものであり、現出される小面の配置は当該結晶表面の対称性に対応するから、それによって構成されるエッチピットの規則形状もまたそれと同一対称性を示すのがふつうである。しかしながら、そのような規則性を示さないエッチピットの存在も古くから知られており、それらは異常エッチピットと呼ばれている⁽¹⁾。異常エッチピットにはいくつかの型があるが、その中でエッチピットの底部から結晶内部に細い柱状の孔がくぼみ状につき出ているものをピークといい^{(1)~(3)}、その伸びる方向がでたらめなものは上述の規則性と合致しない。

ピークが結晶の格子欠陥位置に形成されることを示したのは 1958 年の Lovell⁽⁴⁾ の報告が最初のものであろう。彼女は燐灰石の (0001) 面を酒石酸 (333~343 K) あるいはクエン酸 (333~343 K) によって腐食して、六角形のエッチピットの底部を垂直に貫くピークとでたらめな方向に斜めに伸びるピークが形成されることを観察した。そして、前者についてはそれが亜境界配列をとることから刃状転位に対応することを報告している。後者については 1964 年になって Fleischer ら⁽⁵⁾ によって燐灰石中に不純物として含まれるウランなどの放射性元素の地質学的年代にわたる核分裂破片の飛跡に対応することが示された。そのようなピークは燐灰石では (10 $\bar{1}$ 0) 面⁽⁶⁾ にも観察されるほかに人工的な核分裂源にさらした燐灰石や雲母結晶の腐食においても形成される⁽⁵⁾。ピークと類似したものにウィングとよばれるものがある。これはエッチピットの側方につばさ状のくぼみをもつものであるが、亜セレン酸塩結晶のウィングも核分裂破片の飛跡によるといわれている⁽⁷⁾。

また、長鎖脂肪酸の水溶液によって腐食された LiF 結晶⁽⁸⁾⁽⁹⁾、CdCl₂ と NaCl を含むメタノールによって腐食された NaCl 結晶⁽¹⁰⁾ および濃フッ酸によって腐食された水晶⁽¹¹⁾ においてもピークが観察されており、それらはいずれも転位に起因することが示されている。ただ、LiF 結晶ではらせん転位によるが、NaCl 結晶では不純物が偏析した刃状転位に対応し、しかもその形成には腐食液の不飽和度とポイズン (CdCl₂) 濃度が影響する⁽¹⁰⁾。水晶ではふつうの転位のほかにつるまき転位の位置にも形成される⁽¹¹⁾。Si 結晶の不純物によってデコレートされた湾曲する転位線にピークが形成される可能性も指摘されている⁽³⁾。

今回、われわれは高温で焼鈍後急冷した Cu 結晶 (111) 面を転位腐食液によって腐食すると焼鈍徐冷結晶には見られないピークをもつエッチピットが転位ピットのほかに形成されることを見出したので報告する。

II. 実験方法

本研究において用いた Cu 単結晶は再電解銅 (99.998%) を素材とし、純化 Ar ガス雰囲気中でチョクラルスキー法により [111] 方位に育成した直径 8~10 mm の丸棒状結晶である。まず、光像法⁽¹²⁾ により棒軸にほぼ垂直な (111) 面の方位を 8.73×10^{-3} rad (0.5°) 以内で決定し、酸切断を行うことにより (111) 面を端面とする高さ ~10 mm の円柱試料を得た。つぎに、この試料を高純度黒鉛ボートにのせて焼鈍炉に入れ、純化 Ar (O₂ および N₂ < 0.1 ppm, 露点 < 200 K) を流しながら 1273 K で 7.2×10^3 s (2 h) 焼鈍したのち、黒鉛ボートごと試料を炉芯管内の炉外 19 cm の位置 (温度 ~320 K) にすみやかに引出すことにより急冷した。また、これと同温度同時間焼鈍したのち 7×10^{-2} K/s の速度で徐冷した Cu 結晶も用意した。

これらの試料を銅製の円筒ホルダー内に (111) 表面が露出するようにパラフィンを用いて埋込んだのち、塩化第 2 銅飽和塩酸でぬらしたらしゃ布上を軽くすべらせるようにして研磨した。(111) 表面が平滑になったらパラフィンを溶融してホルダーより試料を取り出し、有機溶剤をつかって試料表面のパラフィンを除去したのち、濃燐酸液中において電圧 ~1.5 V で数時間電解研磨を行った。水洗後蒸留水 (285 K) 中におよそ 1.2×10^2 s (2 min) 保持したのち、直ちに転位腐食を施した。腐食液は (1) Young 液⁽¹³⁾ (1 kmol/m³ (NH₄)₂S₂O₈, 6 kmol/m³ NH₄OH, 0.3 kmol/m³ NH₄Br), (2) 丸川液⁽¹⁴⁾ (FeCl₃·6H₂O 50 g + H₂O 103 cm³ + HCl 80 cm³ + HBr 3 cm³) および (3) Livingston 液⁽¹⁵⁾ (HCl 25 cm³ + CH₃COOH 15 cm³ + H₂O 90 cm³ + Br₂ 1 cm³) であり、恒温槽によって 285 K の温度に保持してそれぞれ 5~30 s の適当時間腐食した。試料を水洗、風乾したのち、(111) 表面に形成されたエッチピットを直接あるいはレプリカを作製し光顕観察を行った。光顕観察用レプリカはまずエッチピットをプラスチックフィルム (Bioden テープ) にうつしとり、これに 0.105~0.140 rad (6°~8°) の方向から Ag を蒸着することによって影付けしたものである。さらに、エッチピットの微細構造を調べるために電顕レプリカ観察 (日本電子, JEM-200 A) を行ったが、そのためには Pt-20%Pd シャドー・カーボンレプリカを作製して観察に供した。なお、急冷試料についてはエッチピットの形態変化を観察するためさらに電解研磨を 120 s 行ったのち、適当な液による適当時間の腐食を行うという手続きを 1~2 回繰返した。

III. 実験結果

1. Young 液⁽¹³⁾ による腐食

急冷および徐冷 Cu 結晶 (111) 面を Young 液⁽¹³⁾ によって 5 s 腐食することによって得られたエッチピットの典型的な光顕レプリカ写真を **Photo. 1** に示した。すなわち、両者の腐食表面には三角錐の黒ピット、白ピットおよびそれ

らが混合した黒白ピットが形成されていることがわかる。ただ、急冷結晶(Photo.1(a))のピットの中には黒丸で囲んだ部分に見られるように、シャドーイングによる影が著しく長い黒ピットが存在するに対し、徐冷結晶(Photo.1(b))にはそのようなものは全く見られない。急冷結晶の長い影をもつピットの密度は $10^7 \sim 10^8 \text{ m}^{-2}$ であり、ふつうの転位ピットの密度 $10^9 \sim 10^{10} \text{ m}^{-2}$ よりもずっと少ない。

つぎに、急冷結晶の影の長いピットの構造を電頭レプリ

Photo.1 Replica optical micrographs of etch pits formed on the (111) surfaces of Cu crystals after etched with Young's etchant⁽¹³⁾ for 5 s.

(a) Rapidly-cooled from 1273 K,

(b) Slowly-cooled.

カ観察によって調べた結果を**Photo.2**に示した。Photo.2(a)に見られる2個のピットのうち、左側のものはほぼ三角錐をなすふつうの転位ピットであり、その影の長さとしシャドーイング角度から求められた側面傾斜は $\sim 0.23 \text{ rad}$ ($\sim 13^\circ$)であって、光顕観察における黒ピットに対応する⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。なお、白ピットは側面傾斜は黒ピットよりもゆるやかで 0.10 rad (6°)以下である⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。これに対して、Photo.2(a)の右側のエッチピットはその影の長さから左側の黒ピットよりも側面傾斜がかなり大きいこと、単純な三角錐でないことおよび最先端部に特有の構造をもっていることがわかる。側面傾斜はピットの上部では $\sim 0.31 \text{ rad}$ ($\sim 18^\circ$)で比較的ゆるやかであるが、中間部より急に傾斜を増し先端部では $\sim 0.70 \text{ rad}$ ($\sim 40^\circ$)の傾斜をなす。このエッチピットの最先端部を高倍率で観察したのがPhoto.2(b)である。すなわち、エッチピットの前部には細長い円柱状の突起すなわちビークが形成されており、それは三角錐の側面どうしがつくる稜の延長線の方向に折れ曲がっており、ピットの前部より結晶中に斜めに伸びていることがわかる。Photo.2(c)は傾斜装置を用いてレプリカを傾けることによってほぼビークに沿う方向から高倍率で観察した写真である。これよりビークは前述のように細い($\sim 0.1 \mu\text{m}$ 径)円柱をなし、しかもそれが突きでているピットの前部はほぼ四角錐をなしていることがわかる。また、このときのレプリカの傾斜角度は装置が許す最大角度 $\pi/6$ (30°)であったがその傾斜方向は $[110]$ 方向 ($[111]/[110] = \pi/5.1$ ($35^\circ 16'$))にほぼ一致しており、ビークはほぼ $[110]$ 方向に沿って伸びていると考えられる。同様にして多くのピットのビークの方向を調べた結果、それらは $[110]$, $[101]$ および $[011]$ 方向のいずれかの一つに一致することがわかった。

Photo.2 Replica electron micrographs of etch pits formed on the (111) surface of a rapidly-cooled Cu crystal after etched with Young's etchant⁽¹³⁾ for 5 s. (a) Dark pit with beak (right), (b) Enlarged top view of an etch pit with beak, (c) Enlarged top view nearly along the beak.

つぎにこのようなピークをもつエッチピットが腐食の継続によってどのように変化するかを調べた。Photo.3 に Young 液 20 s 腐食の光顕レプリカ写真を示した。Photo.1 (a) との比較から分るように、長い影のピットはすべてが小さな黒ピットとして観察されたが、20 s 腐食ではそのようなピットのほかに長い影のついた大きな黒ピットと黒白ピットがあらわれた。このうち、大きな黒ピットは短時間腐食の小さな黒ピットが成長したものであり、また黒白ピットはその影の形状より判断して先頭部は平坦もしくはそれに近い形状をなしており、それらはエッチピークの形成の源が結晶内部において消失したために、頭部が腐食の進行とともに平坦化して黒白ピットを形成するにいたったものと考えることができる。このように影の長い黒ピットは腐食時間をますと寸法が大きくなり、さらに黒白ピットに変化する過程は Young 液 5 s 腐食と光顕観察の数度の繰返しの実験によっても確かめられており、このことはエッチ・ピーク形成の源は結晶内部に比較的短距離にわたって伸びる欠陥であることを示している。なお、Cu 結晶 (111) 面に出現点をもつ正および負の刃状転位はふつう Young 液によってそれぞれ黒ピットおよび白ピットとして現われるが⁽¹³⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、上述のようにピークをもつエッチピットはそれらとは全く異なる形状をしており、それは $\langle 110 \rangle$ 方向に伸びるふつうの転位とは異なる短い欠陥に対応するものと考えられる。

Photo.3 Replica optical micrograph of etch pits formed on the (111) surface of a rapidly-cooled Cu crystal after etched with Young's etchant⁽¹³⁾ for 20 s.

2. 丸川液⁽¹⁴⁾による腐食

急冷 Cu 結晶 (111) 面を丸川液によって 7 s 腐食することにより形成されたエッチピットの光顕レプリカ写真を Photo.4 に示した。この場合にも、ふつうの黒ピット、白ピットおよび黒白ピットのほかに長い影をもつ黒ピット (写真円内) が形成されている。丸川液による腐食後ひき続いて軽く電解研磨して Young 液により 5 s 腐食して光顕レプリカ観察を試み、両者の影の長い黒ピットに対応性があることを確認した。丸川液 7 s 腐食における長い影をもつ黒ピットを電顕レプリカ観察したのが Photo.5 である。まず、Photo.5 (a) よりわかるように丸川液による長い影をもつエッチピットは傾斜が浅くかつ丸味をおびており、影

の長さやシャドーイングの角度から求められた三角錐の側面傾斜はふつうの黒ピットのそれとほぼ同じ $\sim 0.14 \text{ rad}$ (8°) であり、その先端から突出したピークが細長い影を作っている。このピークの部分を高倍率で観察したのが Photo.5 (b) であり、また傾斜装置を用いてレプリカをそれが許す最大の角度 $\pi/6$ (30°) 傾斜することによってほぼピークに沿う方向から観察した写真が Photo.5 (c) である。ピークは三角錐の側面がつくる稜の延長線の方に折れ曲がっており、Young 液の場合と一致してピークの伸びる方向は $[110]$ (あるいは $[101]$, $[011]$) 方向に一致していると考えられる。ただ、Young 液の場合にはピークはほぼ円柱状をなしていたが (Photo.2 (c) 参照)、丸川液のピークは平坦な四角柱をなしている。これは Photo.5 (a) にみられる平坦な小面の現出から推定されるように、丸川液は (111), (100) あるいは (110) 面のような稠密面を現出する性質をもっているために、四角柱のピークが形成されたものであろう。

Photo.4 Replica optical micrograph of etch pits formed on the (111) surface of a rapidly-cooled Cu crystal after etched with Marukawa's etchant⁽¹⁴⁾ for 7 s.

また、Photo.2 と Photo.5 との比較からわかるように、両者のピークをもつピットの 2 次元寸法はほぼ同じであるが、深さは前者の方が腐食時間が短いにもかかわらずずっと大きい。これは Young 液の方が丸川液よりもピークをあらわす欠陥に沿う方向の溶解が顕著であることを示すものである。なお、さきに述べたように丸川液による腐食においてふつうに見られる Cu (111) 面の黒ピットはらせん転位に対応するが、上記の影の長い黒ピットはその性状かららせん転位とは異なる欠陥に起因するものと結論される。

3. Livingston 液⁽¹⁵⁾による腐食

この液による Cu 結晶 (111) 面の腐食はふつう正および負の刃状転位位置にそれぞれ黒および白ピットを形成することが知られている⁽¹⁵⁾。急冷 Cu 結晶をこの液により 30 s 腐食したときの光顕レプリカ写真を Photo.6 に、またその中にみられる影の長い黒ピットの電顕レプリカ写真を Photo.7 に示した。これらの写真から知られるように、Livingston 液によるピークをもつ黒ピットの形状は丸川液のそれと類似しており、比較的ゆるやかな傾斜 ($\sim 0.17 \text{ rad}$ (10°)) をもつ側面からなる丸味をおびた三角錐の先端

Photo.5 Replica electron micrographs of an etch pit with beak formed on the (111) surface of a rapidly-cooled Cu crystal after etched with Marukawa's etchant⁽¹⁴⁾ for 7 s.

(a) Dark pit with beak, (b) Enlarged top view of an etch pit with beak, (c) Enlarged top view nearly along the beak.

Photo.6 Replica optical micrograph of etch pits formed on the (111) surface of a rapidly-cooled Cu crystal after etched with Livingston's etchant⁽¹⁵⁾ for 30 s.

から丸味をおびた四角柱のピークが[110](あるいは[101], [011])方向に沿って伸びている。

IV. 考 察

以上のように, Cu 結晶を Ar 雰囲気中において 1273 K, 7.2×10^3 s (2 h) 焼鈍後, 炉の低温部 (~ 320 K) に引きだすことによって急冷し, (111) 面を転位腐食液によって腐食すると, ふつうの転位ピットのほかにピークをもつエッチピットが形成される。このエッチピットは (1) 同温度で同時間焼鈍後 $\sim 7 \times 10^{-2}$ K/s の速度で徐冷した (111) 面には現われない。 (2) 腐食の進行とともにピットの寸法は大きくなるが, 同時に形状も変化して浅くなりやがて消滅する。

Photo.7 Replica electron micrographs of an etch pit with beak formed on the (111) surface of a rapidly-cooled Cu crystal after etched with Livingston's etchant⁽¹⁵⁾ for 30 s.

(a) Dark pit with beak, (b) Enlarged top view of an etch pit with beak, (c) Enlarged top view nearly along the beak.

(3) エッチピットの形状は腐食液によって異なるが、その先端のピークは $[110]$, $[101]$ あるいは $[011]$ 方向に沿って結晶中に斜方向に伸びていることがわかった。

これまでに、二、三の鉱物結晶およびイオン結晶について調べられた結果によると、ピークをもつエッチピットは転位位置あるいは不純物として含まれる放射性元素の核分裂破片の飛跡位置に形成される^{(4)~(11)}。これに対して Cu 結晶において見られたピークをもつエッチピットは同時に形成されるふつうの転位ピットと全く性状を異にしており、単純な転位に起因するものでないことは明らかである。Hari Babu および Bansigir⁽¹⁰⁾は焼鈍徐冷した NaCl 結晶を転位腐食すると、ピークをもつエッチピットが形成されるのに対し、変形した結晶には形成されないという実験事実から不純物が偏析した刃状転位がその源であるとした。そして、その不純物原子が母結晶の原子よりもはやく溶けだすため、あるいは転位線近傍の表面エネルギーをひくめるために転位線に沿う溶解が促進される結果としてピークが形成されると結論している。しかしながら、上述の Cu 結晶のピークはそのような転位に対応しないし、また二、三の鉱物結晶において見出されている核分裂破片の飛跡にも対応しないことは明らかである。本研究において見出されたピークは急冷結晶に特有のしかも $\langle 110 \rangle$ 方向に沿う比較的短い欠陥に対応すると考えることができる。

Barnes および Mazey⁽¹⁸⁾は高純度 Cu 薄片 (Johnson Matthey 分光標準, 厚さ 0.05 mm) を Ar 雰囲気中で 1328 K , 300 s (5 min) 焼鈍したのち 294 K の水中に焼入れ、それより薄膜を作製して透過電頭により観察した。彼らによれば結晶中には平均直径 $2 \times 10^{-8}\text{ m}$ の析出物が多数 ($\sim 1.5 \times 10^{12}\text{ m}^{-2}$) 形成され、それを中心にして $\langle 110 \rangle$ 方向に格

子間型のプリズマティック転位ループ列が形成される。そして、それらは真空中焼入れでは形成されないことから Ar 中の不純物が Cu 中に析出物をつくることに原因していると結論された。このほかに、急冷 Cu 結晶中には凍結点欠陥に起因する積層欠陥 4 面体、積層欠陥を含む転位ループなどの種々の 2 次欠陥の形成も知られており⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、積層欠陥の形成は酸化と関係しているとの報告⁽²¹⁾もある。

しかしながら、本実験における Cu 結晶の条件は上述の Barnes および Mazey⁽¹⁸⁾ならびにその他ふつうに行われている実験とは相違している。そこで、急冷試料からエッチピット観察を行った (111) 面およびそれに垂直な (110) および (211) 面をそれぞれ膜面とする薄膜を酸切断→化学研磨→粗電解研磨→ジェット研磨→仕上げ研磨の手続きをへて作製し、透過電頭 (日本電子, JEM-200 A) 観察を行った。その結果、すべての薄膜に無秩序に分布するボイド、転位および転位ループが容易に観察され、このほかにそれよりも少頻度ではあったが細長いリボン状の欠陥が見られた。Photo.8 に比較的良好に観察された (110) 薄膜のリボン状欠陥を示した。この欠陥は $[110]$ 方向に走行し、大きいものでは幅 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ × 長さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の寸法をもっており、黒白の帯の縞模様を形成している (Photo.8(a))。そして、黒い帯の部分は拡大像 (Photo.8(b)) を見るとわかるように、積層欠陥、双晶あるいは析出物などに特有の干渉縞からなる。このリボン状欠陥は膜面方位と形態および観察頻度から $\{111\}$ 面内にあることが推測され、さらにその性状を二、三調べてみた。

まず、リボン状欠陥とくに黒い帯を含む部分とその近傍の基地の制限視野回折像を (種々の傾斜角度において) 調べた。その結果、いずれの場合にも Cu 結晶の典型的な回折

Photo.8 Transmission electron micrographs of a (110) foil prepared from a rapidly-cooled Cu crystal. (a) Defect ribbons, (b) Enlarged view.

像がみられ、2 重回折などによる余分な斑点もみられなかった。このことは当該欠陥が析出物あるいは双晶である可能性は小さいことを示す。つぎに、リボンの走行方向に垂直な方向の強度分布は明視野で対称、暗視野 (反射ベクトル $g=111, 002, 11\bar{1}, 220$) で非対称であり、黒い帯の部分の縞は双晶ではなく、積層欠陥である可能性⁽²²⁾が示された。そこで、つぎに黒い帯の端部における部分転位の確認を試みた。リボンの中の欠陥は多くの場合観察中に $[110]$ 方向につぎつぎと動いたが、それでもなお $g=220$ ではしばしば転位線が観察されたに対し、その他の反射 ($g=111, 002, 11\bar{1}$) では観察できず、転位の性格を決定することはできなかった。しかし、それぞれの黒い帯の端部に転位が存在していることが確認され、結局これらの観察結果よりリボン状欠陥は積層欠陥をはさんだ拡張転位列である可能性が高い。しかし、詳細にみると (Photo. 8(b)) 白の帯の中にもほぼ垂直に貫ぬく縞が存在し、単純な転位列だけからなる構造でないようである。また、そのへりにはボイドが一列に並んでいるものもいくつか観察された (例えば Photo. 8(b))。縞のコントラストが消える反射ベクトルを用いて欠陥内部のボイドの有無を調べたが、内部にはボイドは認められなかった。へりにボイドをもたないリボン状欠陥も多く存在することをあわせ考えると、黒い帯のへりに存在するボイド列は急冷中になんらかの理由によって集積したものであろう。

いまのところ、上記のリボン状欠陥の形成機構は不明であり、またそれがピークの形成源であることの直接的な証拠はない。しかし、この欠陥は結晶内部に比較的短い距離をもって $\langle 110 \rangle$ 方向に伸びているという点において前述の実験事実 (2) および (3) を説明できる欠陥であり、ピークの源であると推定される。

V. 総 括

Ar 雰囲気中で 1273 K , $7.2 \times 10^3\text{ s}$ (2 h) 焼鈍後、炉の低温部に引き出すことによって急冷した Cu 結晶の (111) 面を 3 種の転位腐食液^{(13)~(15)}によって腐食し、光顕および電顕観察を行い、 $10^9 \sim 10^{10}\text{ m}^{-2}$ の密度の転位ピットのはかに $10^7 \sim 10^8\text{ m}^{-2}$ の密度のピークをもつ深いエッチピットが形成されることを見出し、その性状を調べた。得られた結果は次の通りである。

- (1) 1273 K , $7.2 \times 10^3\text{ s}$ (2 h) 焼鈍後 $\sim 7 \times 10^{-2}\text{ K/s}$ の速度で徐冷した Cu 結晶 (111) 面にはピークをもつエッチピットは全く見られず、急冷結晶特有のものである。
- (2) ピークをもつピットは腐食の進行とともに寸法が大きくなるとともにやがて底の平らなピットに変化しついに

は消滅するが、同時に新しいピークをもつピットがあらわれる。

(3) ピークをもつエッチピットの形状は腐食液の種類によって異なるが、いずれの液においてもピークはエッチピットの先端から結晶中に $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って斜めに伸びている。

(4) 急冷結晶より作製した薄膜の透過電顕観察により、幾分複雑な構造をもつ $\langle 110 \rangle$ 方向に走行するリボン状欠陥が観察された。その形成過程については不明であるが、上記のピークの形成源と推定された。

最後に、本研究の実験の一部に協力された菊池勝三氏に感謝します。

文 献

- (1) A. P. Hones : *The Nature, Origin and Interpretation of the Etch Figures on Crystals*, John Wiley and Sons Inc., New York, (1927), 43.
- (2) H. E. Buckley : *Crystal Growth*, John Wiley and Sons Inc., New York, (1951), 304.
- (3) W. G. Johnston : *Progress in Ceramic Science*, vol II, Pergamon Press, (1961), 34.
- (4) L. C. Lovell : *Acta Met.*, **6** (1958), 775.
- (5) R. L. Fleischer, P. B. Price and E. M. Symes : *Amer. Mineral.*, **49** (1964), 794.
- (6) A. R. Patel, M. K. Agarwal and C. C. Desai : *J. Phys. Soc. Japan*, **23** (1967), 553.
- (7) A. R. Patel and K. K. Raju : *Acta Cryst.*, **23** (1967), 217.
- (8) A. R. C. Westwood, H. Oppenheimer and D. L. Goldheim : *J. Appl. Phys.*, **33** (1962), 1764.
- (9) A. R. C. Westwood and H. Rubin : *J. Appl. Phys.*, **33** (1962), 2001.
- (10) V. Hari Babu and K. G. Bansigir : *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 827.
- (11) T. Hanju : *J. Phys. Soc. Japan*, **19** (1964), 1489.
- (12) 山本美喜雄, 渡辺悠朗 : 金属物理実験室, アグネ, (1964), 34.
- (13) F. W. Young, Jr. : *J. Appl. Phys.*, **32** (1961), 192.
- (14) K. Marukawa : *Japanese J. Appl. Phys.*, **6** (1967), 944.
- (15) J. D. Livingston : *Direct Observation of Imperfections in Crystals*, Interscience Pub., (1962), 115.
- (16) 渡辺悠朗, 菅原茂夫 : 日本金属学会誌, **41** (1977), 612.
- (17) J. Watanabé and S. Sugawara : *Trans. JIM*, **19** (1978), 511.
- (18) B. S. Barnes and D. J. Mazey : *Acta Met.*, **11** (1963), 281.
- (19) L. M. Clarebrough, R. L. Segall and M. H. Loretto : *Phil. Mag.*, **13** (1966), 1285.
- (20) 例えば, 吉田 鎧 : 格子欠陥と金属の機械的性質, 丸善, (1967), 112.
- (21) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan : *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworths, London, (1965), 61.
- (22) H. Hashimoto, A. Howie and M. J. Whelan : *Proc. Roy. Soc. A*, **269** (1962), 80.