日本金属学会誌 第 47 卷 第 10 号 (1983) 820-824

Cu 単結晶(111)面の Young 液 290K 腐食による 転位ピットの形成速度*

菅 原 茂 夫** 渡 辺 慈 朗**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 10 (1983), pp. 820-824

Dissolution Rates at Dislocation Sites on the (111) Surface of Cu Single Crystals
Etched in Young's Solution at 290 K

Shigeo Sugawara** and Jirô Watanabé**

The net rates of dissolution at dislocation sites on the Cu (111) surface etched in the Young's solution containing $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NH}_4\text{OH}$ and $0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NH}_4\text{Br}$ have been determined from the enlargements of dislocation etch pits taking account of simultaneous dissolution of matrix surface. Shapes of the etch pits formed were observed using the replica electron microscopy. After etching time of 5 s, the width and depth of the etch pits were found to increase at constant rates of $\dot{h}$ and $\dot{d}$, respectively, keeping the side slope unchanged. The amounts of dissolution from the matrix surface were measured by the interferometric observation of step heights which were produced at the boundary line between the masked surface and the exposed surface. It was found that the matrix surface dissolved also at constant rate $\dot{s}$ after 5 s etching. The net dissolution rates along dislocation line v_d and the lateral one v_h were estimated to be 1.7 times as large as the corresponding growth rates of etch pits $\dot{d}$ and $\dot{h}$, respectively. These facts show that dissolution of the matrix surface must not be neglected in describing the dissolution rates at dislocation sites. Finally, using estimated values of v_d , v_h and $\dot{s}$, the nucleation rates of two-dimensional nuclei at dislocation sites and matrix surface were analysed to be $2.9 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ per dislocation and $8.7 \times 10^6 \mu\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, respectively.

(Received April 28, 1983)

Keywords : copper single crystal, crystal dissolution, dislocation etch pit, dissolution rate, replica, electron microscopy, interferometry

I. 緒 言

よく知られているように、結晶表面を適当な液によって化学的に腐食すると、転位が結晶表面と交差する位置にエッチピットが形成される。このエッチピットの形成機構は次のように考えられている⁽¹⁾。まず、転位線は余分な歪エネルギーをもっているので、結晶表面の転位の出現点が優先溶解されて 2 次元溶解核が形成される。そして、そこに生じた単原子高さのステップのキンク位置から原子がつぎつぎに液中に溶けだすことにより、ステップは転位線に垂直な横方向に移動すると同時に露出された転位位置にあらたな溶解核が形成される過程が繰り返されることによってエッチピットが形成される。ただ、エッチピットが光学顕微鏡でみられるためにはステップの移動が適当に抑制されて転位線に沿う溶解速度(v_d)とそれに垂直な横方向への溶解速度(v_h)との比が ~ 0.1 以上であることが必要とされている。このために、転位腐食液は結晶の構成原子をイオンとして溶解する駆動力となる酸化剤のほかにはステップに吸

着してその移動を抑制するインヒビターを含むのがふつうである。この機構においてピット形成を支配するのは溶解核の形成とステップの移動であり、熱力学的な考えにたった速度論(熱力学的理論ないし 2 次元核形成論)が提案されている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。

また、エッチピット形成は(1)反応化学種(酸化剤およびインヒビター)の結晶表面への輸送、(2)吸着、(3)表面拡散、(4)界面反応および(5)反応生成物の結晶表面からの離脱の過程をへて進行する。したがって、これらの過程のうち最も速度の遅いものが律速するという考えが可能である。この立場にたつものとしては(1)ないし(5)が律速とするとする拡散理論と(2)が律速過程と考える吸着理論とがある⁽⁴⁾。

一方、上述の転位位置溶解の速度論を実験的に検証するためには、溶解速度を測定することが必要であるが、そのような研究は少ない⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾。しかもそれらは転位ピットの幅ないし深さの増大速度にのみ注目し、同時におこる結晶表面層の溶解を無視しているので、転位位置における真の

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

* 1980 年 4 月日本金属学会東京大会に一部発表

溶解速度を与えているとは言い難い。そこで、本研究では Cu (111) 面を Young 液 (290 K) によって種々の時間腐食し、結晶表面層の溶解量と転位ピットの幅および深さを測定することにより、転位位置における正確な溶解速度を求めることを試みたので報告する。

II. 実験方法

本実験に用いた Cu 結晶 (純度 99.998%) および (111) 面

Fig.1 Specimen surface masked by vinyl tapes.

(a) Normal view

(b) Sectional view

Fig.2 Schematic illustration of the relation between dissolution of a matrix surface and that of a dislocation etch pit.

Fig.3 Optical micrographs of dislocation etch pits formed on the (111) surface of as-grown Cu crystal after etching in Young's solution⁽¹¹⁾ at 290 K for (a) 5 s, (b) 10 s, (c) 15 s, (d) 20 s and (e) 25 s.

の作製法はさきの報告⁽⁹⁾とほぼ同様であり、引上 Cu[111] 結晶の酸切断、化学研摩ならびに電解研摩によって $0.0087 \text{ rad}(0.5^\circ)$ 以内で (111) 面に一致する鏡面を得た。この (111) 表面の一部に Fig. 1 のように細いテープを貼りつけ、恒温槽⁽¹⁰⁾によって $280 \pm 0.1 \text{ K}$ の温度に保持した蒸留水中に約 120 s (2 min) 浸したのち、すばやく同温度に保持した転位腐食液の中に入れた。なお、このように腐食前に試料を蒸留水中に浸漬したのはその表面温度をあらかじめ腐食液の温度と同一にするためである。腐食液は Young 液⁽¹¹⁾ ($1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NH}_4\text{OH}$, $0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NH}_4\text{Br}$) であり、腐食操作開始前の 600~1200 s (10~20 min) に調製した。腐食時間は 5, 10, 15, 20 および 25 s である。腐食後直ちに水洗し、テープをはぎとったのち再び水洗してから風乾し観察に供した。

上述の腐食法においてテープを貼付けた部分は腐食されないで、Fig. 2 の模式図に示すように腐食面との境界に段差が生ずる。その高さ s 、以下においては基底溶解量とよぶ、をサーフィス・フィニッシュ・マイクロスコープ (日本光学工業) を用いて多重干渉法 (補助的に二光束干渉法) により段差に沿って 0.5 mm 間隔で 10 箇所、それぞれ 3 回の腐食実験ごとに測定した。

一方、テープによって覆わなかった領域には転位ピットが形成される。Fig. 3 に転位ピットの光学顕微鏡写真を示した。これより、三角錐の黒ピット、白ピットおよび黒白ピットが形成され、腐食時間の増大とともに大きくなって

Fig. 4 Typical electron micrographs of dark etch pits formed on the (111) surface of as-grown Cu crystal after etching in Young's solution⁽¹¹⁾ at 290 K for (a) 5 s and (b) 25 s.

いることがわかる。これらのうち黒ピットは前研究⁽⁹⁾の結果より正の刃状転位に対応するものと推定され、本研究においてはこの黒ピットの幅 h および深さ d (Fig. 2 参照) を電顕レプリカ写真を撮影して求めた。電顕レプリカは二段法により作製した Pt-20%Pd シェドー・カーボンレプリカであり、エッチピットの正確な深さを知るためにラテックス・パーティクルを附着させて 1500~2000 倍の写真を撮影した。その典型的な電顕レプリカ写真を Fig. 4 に示した。これより、ピットはステップ構造をもつ側面からなる三角錐をなし、腐食時間をますと相似的に大きくなることがわかる。寸法測定は 1 回の腐食実験において 30 個の黒ピットについて行い、各腐食時間それぞれ 3 回の腐食実験を行って合計 90 個のピットの寸法を求めた。

以上のようにして測定された s , h および d より、転位線に沿う溶解量 D (Fig. 2 参照) は

$$D = s + d \quad (1)$$

によって求められ、また転位線に垂直な水平方向の溶解量 H (Fig. 2 参照) は

$$H = (s + d) h / d \quad (2)$$

によって求められた。

III. 実験結果と考察

Cu (111) 面を Young 液によって 5~25 s 腐食したときの基底溶解量 s 、ならびに黒ピットの幅 h および深さ d の測定結果を Fig. 5(a)~(c) に示した。これより、 s , h および d の値は腐食の初期段階では急速に大きくなるが、5 s 以上では腐食時間 t に比例して増大し、

$$\left. \begin{aligned} s &= \dot{s}t + s_0 \\ h &= \dot{h}t + h_0 \\ d &= \dot{d}t + d_0 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

によって与えられることがわかる。また、ピットの側面傾斜 d/h は式 (3) より

$$d/h = \frac{\dot{d}t + d_0}{\dot{h}t + h_0} = \frac{\dot{d}}{\dot{h}} \left(1 - \frac{t_h - t_d}{t + t_h} \right) \quad (4)$$

ただし、

$$t_h = h_0 / \dot{h}, \quad t_d = d_0 / \dot{d} \quad (5)$$

であり⁽¹²⁾, $(t_h - t_d) / (t + t_h) \approx 0$ のときには

$$d/h \approx \dot{d} / \dot{h} \quad (6)$$

となる。Fig. 5 より最小自乗法によって求めた $\dot{h} = 0.203 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, $h_0 = 2.57 \mu\text{m}$, $\dot{d} = 0.0356 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ および $d_0 = 0.390 \mu\text{m}$ を用いて、 $t = 5 \sim 25 \text{ s}$ における $(t_h - t_d) / (t + t_h)$ を計算すると $0.1 \sim 0.05$ となり、 d/h は式 (6) をほぼ満足することになる。Fig. 5(d) には d/h と t の関係もあわせ示した。図中の点線は $\dot{d}/\dot{h} = 0.175$ の値であり、 d/h はそれと 10% 以内で一致している。このことより、転位ピットは t の増加とともにほぼ相似形を保って h と d を増していくことがわかった。ただ、著者の一人 (渡辺) と協力者⁽¹²⁾ による Cu (111) 面の NaCl+NaBr+CuCl 液定電位電解腐食実験においては h および d は本実験と同様に t に比例し

Fig.5 Changes in (a) thickness of matrix surface dissolved s , (b) width h , (c) depth d and (d) slope d/h of dark etch pits with etching time t .

て増大したが、 d/h は t とともに減少して $\dot{d}/\dot{h}$ 値に漸近した。また、LiF (100) 面の FeF_3 水溶液による腐食⁽⁵⁾ では h は t に対して直線的に増大するに対し、 d/h はピットの中心部ほど大きくしかも長時間腐食で最大値に近接することが報告されている。すなわち、本実験結果は h あるいは d が t に比例する点においてはこれまでの結果と一致するが、 d/h の t 依存性については一致しない。これはおそらく腐食条件の相違によるものと推測される。なお、本実験の転位ピットの側面は (111) 面に対して $0.175 \text{ rad} (10^\circ)$ (Fig. 5 (d) 参照) 程度の僅かな角度をなす高指数面によって構成されており、結晶方位の決定のために用いられるエッチピットの側面が一般に低指数面に対応すると対照的である。

つぎに、基地表面の定常的な溶解速度 v_s は Fig. 5 (a) の直線の傾斜から求められ、 $v_s = \dot{s} = 0.025 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ の値が得られる。一方、転位線に垂直な水平方向の溶解速度 $v_h = dH/dt$ および転位線に沿う溶解速度 $v_d = dD/dt$ は式 (1) ~ (3) および (6) から明らかなようにそれぞれ、

$$\left. \begin{aligned} v_h &= (\dot{s} + \dot{d}) \dot{h} / \dot{d} \\ v_d &= (\dot{s} + \dot{d}) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

によって与えられる。さきに示した $\dot{s}$, $\dot{d}$ および $\dot{h}$ の値を用いて計算すると $v_h = 0.34 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ および $v_d = 0.060 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ が得られる。これらの値はともに基地表面の溶解を無視したときの v_h である $\dot{h}$ および同 v_d である $\dot{d}$ の約 1.7 倍の大きさであり、転位位置の溶解速度を求めるには基地溶

Fig.6 Schematic illustration of dissolution by nucleation and growth of two-dimensional nuclei at (a) a dislocation site and (b) a matrix surface.

解を考慮しなければならないことが結論される。

ところで、緒言において述べたように、結晶表面の転位位置では 2 次元寸法の溶解核が継続的に形成されることによって転位線に沿う溶解が進むと同時にそこに生じたステップから原子が離脱することによってエッチピットが作られる。したがって、Fig. 6 (a) に示すように、2 次元溶解核の高さ (1 原子面間隔) を a 、転位位置における単位時間あたりの溶解核の形成速度を $\dot{n}_d$ とすると、これらと転位線に沿う溶解速度 v_d との間には

$$\dot{n}_d = v_d / a \quad (8)$$

が成立する。Cu (111) 面に対する $a = 2.08 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ および実験値 $v_d = 0.060 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ を用いると、 $\dot{n}_d = 2.9 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ が得られる。いいかえると、転位位置には $\tau_d = 1/\dot{n}_d = 3.4 \times 10^{-3} \text{ s}$ ごとに溶解核がつくられたことになる。そして、転位位置に 1 つの溶解核がつくられて次の溶解核がつくられるまでの間に $\langle 110 \rangle$ ステップが水平方向に移動する距離は $\lambda = v_h \cdot \tau_d$ より実験値 $v_h = 0.34 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ を用いて $\lambda = 1.2 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ を得る。

一方、転位のない基地表面においても Fig. 6 (b) のように 2 次元核が形成されて溶解が進行する。すなわち、まず基地表面に単原子高さの多数の溶解核がつくられ、そのステップから原子が溶け出して横方向に速度 v_h で移動することによって穴がひろがり、ついには隣接するものと合体するという過程の繰返しによって基地表面が溶解していくと考えられる。この考えによる溶解の厳密な取扱いは容易ではないが、核形成が均一核形成で、核が円形にひろがる場合の近似式が Schaarwächter⁽³⁾ によって導かれている。Cu (111) 面においては転位ピットの形状から類推すると溶解核は直線的な $\langle 110 \rangle$ ステップが正三角形をつくってひろがると考えられるので、このことを考慮に入れると次のようになる。いま、転位のない基地の表面積を F_0 とし、その単位面積に単位時間当たり形成される溶解核の数、すなわち核形成速度を $\dot{n}$ とし、特定時間 t' において核形成したとしよう。そうすると時間 t' から $t' + dt'$ までの間に $F_0 \dot{n} dt'$ 個の溶解核が形成される。これらの核が正三角形をつくってひろがれば、時間 t ($t > t'$) においては一つ一つ

が $3\sqrt{3}v_h^2(t-t')^2$ の面積を占めるから、時間 t までの間に溶解された表面積 $F(t)$ は

$$F(t) = \int_{t'=0}^{t'=t} 3\sqrt{3}v_h^2(t-t')^2 F_0 \dot{n} dt' \quad (9)$$

によって与えられる。全表面積が溶解する ($F_t = F_0$) までの時間を τ_s とすれば、式 (9) より

$$\tau_s = 3^{-1/6} \dot{n}^{-1/3} v_h^{-2/3} \quad (10)$$

が得られる。この時間 τ_s ごとに基底表面は 1 原子面間隔 a の高さが溶解することになるので、基底表面に垂直な溶解速度は

$$v_s = a / \tau_s \quad (11)$$

である。したがって、式 (10) および (11) より 2 次元核形成速度として

$$\dot{n} = 3^{-1/2} a^{-3} v_s^3 v_h^{-2} \quad (12)$$

を得る。この式に上述の a および v_h ならびに測定値 $v_s = 0.025 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ を代入すると $\dot{n} = 8.7 \times 10^6 \mu\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ となる。また、上記の τ_s は 1 個の 2 次元核を中心としてひろがるステップが隣接するものと合体消滅するまでの平均寿命に相当し、式 (10) あるいは (11) より $\tau_s = 8.4 \times 10^{-3} \text{s}$ の値が得られる。

以上のようにして Cu (111) 面の Young 液 (290 K) 腐食における転位位置と基底表面における溶解の 2 次元核形成について定性的な概算を試みた。もちろん、転位位置における核形成エネルギーは基底表面のそれよりも小さく、また両者の核の寸法も異なると考えられ、それらについては核形成の温度依存性を調べることによって知ることができるが、それらについては現在研究を行いつつある。

IV. 結 言

純 Cu 結晶 (111) 面を Young 液 ($1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NH}_4\text{OH}$, $0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NH}_4\text{Br}$; 290 K) により 5~25 s 腐食して形成されたエッチピットの 3 次元寸法を電顕レプリカ法によって測定した。また、それと同時にエッチピットのない基底表面の溶解量を干渉計法によって測定して、エッチピットの形成速度におよぼす基底表面の溶解速度の影響を調べた。得られた結果は次の通りである。

(1) 正三角錐状のエッチピット (黒ピット) のさし渡しおよび深さはともに腐食の初期段階で急速に増大したが、5 s 以上では腐食時間に比例して増大した。一方、エッチピットの側面傾斜は腐食時間によらずほぼ一定であった。

(2) 基底表面の溶解量も 5 s 以上で腐食時間に比例して増大した。基底溶解量を考慮して得られた転位線に沿う溶解速度および転位線に垂直な水平方向の溶解速度はともに基底表面の溶解を無視したときの約 1.7 倍の大きさであった。

(3) 転位位置および基底表面位置における 2 次元溶解核の形成速度を求め、それぞれ $2.9 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ および $8.7 \times 10^6 \mu\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の値を得た。

最後に、本実験の一部を担当した本学 菊池勝三、学生 菅原敏道 (現在: ソフトウェア開発(株)) の両氏に厚く感謝します。

文 献

- (1) J.J.Gilman, W.G.Johnston and G.W.Sears: J. Appl. Phys., **29** (1958), 747.
- (2) N.Cabrera and M.M.Levin: Phil. Mag., **1** (1956), 450.
- (3) W.Schaarwächter: Phys. Status Solidi, **12** (1965), 375, 865.
- (4) R.B.Heiman: *Auflösung von Kristallen*, Springer-Verlag, (1975), 1.
- (5) M.B.Ives and J.P.Hirth: J. Chem. Phys., **33** (1960), 517.
- (6) L.Jasper and W.Schaarwächter: Z. Metallk., **57** (1966), 661.
- (7) V.N.Rozahanskii, E.V.Parvova, V.M.Stepanova and A.A.Predvoditelev: Soviet Phys. Crystallog., **6** (1962), 564.
- (8) N.A.Toropov and Yu. P. Udalov: Soviet Phys. Dokl., **10** (1965), 259.
- (9) 渡辺慈朗, 菅原茂夫: 日本金属学会誌, **41** (1977), 612; Trans. JIM, **19** (1978), 511.
- (10) 今清水雄二, 渡辺慈朗: 日本金属学会誌, **46** (1982), 126; Trans. JIM, **24** (1983), 1.
- (11) F.W.Young, Jr.: J. Appl. Phys., **32** (1961), 192.
- (12) 今清水雄二, 渡辺慈朗: 日本金属学会誌, **47** (1983), 185.