

転位位置溶解における  
速度論的研究

名古屋大学図書
和 1018989

菅原茂夫

報告番号 Z 第 3335 号

# 目 次

第1章 緒論	1
第1節 序言	1
第2節 エッチピットの形成機構に関する従来の研究	3
1.2.1 幾何学的速度論	3
1.2.2 topographical理論	5
1.2.3 拡散理論	8
A. Burton-Cabrera-Frankの理論	8
B. エッチピット形成における拡散機構	9
C. エッチピット形成におけるポイズン吸着	11
1.2.4 反応速度論	12
1.2.5 溶解らせん機構	13
1.2.6 核形成論	16
第3節 本研究の目的	22
第4節 本研究の概要	23
第2章 Cu単結晶(111)面のYoung液溶解に及ぼす液成分の影響	25
第1節 緒言	25
第2節 実験方法	26
2.2.1 単結晶試料および試料の成形	26
2.2.2 転位腐食	27
2.2.3 転位位置溶解量の測定	27
第3節 実験結果	33
2.3.1 $\text{NH}_4\text{Br}$ の影響	33
2.3.2 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の影響	37
2.3.3 $\text{NH}_4\text{OH}$ の影響	41
第4節 考察	45
2.4.1 $\text{NH}_4\text{Br}$ の影響	45
A. 溶解量 $H$ (転位線に垂直な水平方向の溶解量)の変化	45

B. 溶解量 D (転位線に沿う方向の溶解量)の変化	50
C. 溶解量 S (基地表面の溶解量)の変化	52
2.4.2 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> の影響	55
A. 溶解量 H の変化	55
B. 溶解量 D の変化	55
C. 溶解量 S の変化	56
2.4.3 NH <sub>4</sub> OHの影響	57
A. 溶解量 H の変化	57
B. 溶解量 D の変化	57
C. 溶解量 S の変化	57
2.4.4 光学顕微鏡的エッチピットの形成条件	58
第5節 結言	61
第3章 Cu単結晶(111)面のYoung液溶解に及ぼす試料回転の影響	62
第1節 緒言	62
第2節 実験方法	63
第3節 実験結果	63
第4節 考察	66
第5節 結言	68
第4章 Cu単結晶(111)面のYoung液溶解における溶解時間および温度依存性	69
第1節 緒言	69
第2節 実験方法	70
第3節 実験結果	71
第4節 考察	76
4.4.1 ステップからの原子の離脱頻度および2次元核の形成頻度の概算	76
4.4.2 溶解速度の温度依存性	79
A. $v_h$ の温度依存性	79
B. $v_d$ の温度依存性	79

C. $v_s$ の温度依存性 . . . . .	81
第5節 結言 . . . . .	81
第5章 Cu - 希薄Au合金単結晶(111)面のYoung液溶解 . . . . .	83
第1節 緒言 . . . . .	83
第2節 実験方法 . . . . .	84
第3節 実験結果 . . . . .	85
第4節 考察 . . . . .	89
5.4.1 溶解量 H の変化 . . . . .	89
5.4.2 溶解量 D の変化 . . . . .	89
5.4.3 溶解量 S の変化 . . . . .	90
第5節 結言 . . . . .	92
第6章 総括 . . . . .	93
文献 . . . . .	97
謝辞 . . . . .	100

# 第 1 章 緒 論

## 第 1 節 序 言

よく知られているように、結晶の低指数面を適当な腐食液で溶解すると、結晶表面の転位の出現点が優先的に溶解されてエッチピット(転位食凹)を形成する。このようなピットと転位との1対1の対応は、1953年にVogel等<sup>(1)(2)</sup>によりはじめて実験的に確かめられた。彼等は、高完全度Ge単結晶の(100)面をCP-4液( $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{Br}_2 = 25:15:15:0.3$ )によって腐食し、規則的な間隔  $h$  で並んだエッチピットの列を挟んで隣合う結晶領域の方位差  $\theta$  をX線回折法により極めて正確に測定し、ピット列は小傾角境界( $\theta = 1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-4}$  rad)に対応することを見いだした。そしてそれが刃状転位の配列からなる対称的な小傾角境界であるとして計算された転位間隔  $h = b/\theta$  ( $b$ : バーガース・ベクトルの大きさ)は、エッチピットの間隔の実測値と極めてよく一致することを示した。その後もエッチピットと転位の1対1の対応は種々の結晶について報告されている<sup>(3)</sup>。

エッチピットを光学顕微鏡によって観察して、転位の存在を直接知る方法はエッチピット法<sup>(4)-(6)</sup>と呼ばれ、転位の分布および密度を比較的広い結晶領域にわたって簡単に知ることができる上に、変形の前後に腐食する2重腐食技術を用いることによって転位の運動学の重要な知識を引き出し得る<sup>(7)</sup>などの利点をもつ。このためにエッチピット法は1950-60年代にかけて盛んに利用され、そしてそれより少し遅れて開発されたX線トポグラフィーおよび透過電子顕微鏡法の利用と相まって、とくに転位論および結晶塑性学の分野における学問・研究の飛躍的進歩をもたらした。エッチピット法は分解能の面で後者の2方法に劣るほか、結晶内部の欠陥を観察し得ないなどの短所はあるものの、高価な装置を必要とせず、しかも簡便であるという長所を有している。そのため、半導体工業の分野では種々の結晶材料の格子欠陥の分布と密度の評価に利用されており、この方法は工業的にも重要である。

一方、エッチピットの形成機構の解明は結晶溶解の基本過程の理解に大切であるばかりでなく、新たな転位腐食液の開発に指針を与え得ると考えられる。これまで種々のエッチピット形成機構が提唱されてきた。引き続き第2節で述べるように、

それらのうちの多くは転位線に沿う優先溶解の理由について触れていないが、それでも実験で観察されたピットの形態変化を論じるには十分役だってきた。それに対して、核形成論では熱力学的考察に基づく合理的な優先溶解の根拠が与えられている。そして現在では、次の様な基本的機構が一般に受け入れられている。まず、(1) 結晶表面の転位の出現点に単原子高さの溶解核(2次元核)が形成される。ついで、(2) 溶解核の縁のキック位置から原子が溶液中に溶け出し、単原子ステップは横方向に広がる。これら(1)および(2)の過程が繰り返されて、ついには光学顕微鏡で観察できる大きさにまでピットは成長する。ただ、光学顕微鏡によりピットが観察されるには、転位線に沿う溶解速度  $v_d$  とそれに垂直な水平方向の溶解速度  $v_h$  との比  $v_d/v_h$  が約0.1以上でなければならない<sup>(8)</sup>。そのため、転位腐食液には結晶を溶解するための酸化剤とステップ位置に吸着して横方向への移動を妨害する溶解抑制剤(ポイズン)が含まれているのが普通である。

エッチピットの形成を完全に理解するうえで核形成論の果たす役割は重要であるが、検証のための研究は立ち遅れている。その大きな理由として、形成機構を議論するには転位位置における正確な溶解量を知る必要があるにもかかわらず、ほとんどがエッチピットの形態観察だけを行ってピット形成と同時に起こる基地表面の溶解を無視してきたことが挙げられる。

そこで、本研究では系統的に変えた腐食条件のもとでの転位位置における真の溶解量を測定し、核形成論に基づく速度論的な議論を行い、この理論の適用性を検討することを目的とする。なお、真の溶解量を知るためにエッチピットの3次元寸法(差し渡しおよび深さ)、およびそれと同時に基地表面の溶解量を測定した。

次節では、エッチピットの形成に関する従来の研究を取りまとめるとともに本研究の目的と意義をさらに明確にする。

## 第2節 エッチピットの形成機構 に関する従来の研究

この節では、代表的なエッチピット形成機構として最も初期に研究された幾何学的速度論の概要をまず述べる。ついで、おおよその提唱順に topographical理論、拡散理論、反応速度論、溶解らせん機構、核形成論(熱力学的理論)を取り上げ、問題点を明らかにする。

### 1.2.1 幾何学的速度論

エッチピット形成の古典的な速度論は 1918年に Gross<sup>(9)</sup>によって提唱された。当時、転位の概念はまだ存在しておらず、彼は結晶表面の顕微鏡的なキズのような不連続部にエッチピットが形成されると考えた。Fig.1-1 に微視的な楔形の不連続部におけるエッチピット形成を示した。すなわち、溶解の初期段階においては結晶の基地表面が  $v_s$  の速度で垂直に溶解すると同時に楔の上端部のカドの部分が溶解していくつかの結晶小面(図には簡単のために1つの結晶面のみを示した)が現出する。これらの結晶小面に垂直な方向の溶解速度を  $v_f$  とし、その法線と基地表面の法線とのなす角度を  $\theta$  とすれば

$$v_f > v_s \cos \theta \quad (1-1)$$

であれば、この結晶小面によって構成されたエッチピットが形成される。そうでないときにはエッチピットは形成されない。すなわち、エッチピットは結晶面に特有の溶解速度 $\dagger$ が式(1-1)の幾何学的条件を満足するときのみ形成されるという考えに基づくものである。

ところでGrossの考えを押し進めると、各結晶面のなかで最大溶解速度を示す結晶面がエッチピットの面として現れることになるが、実際に観察される面は必ずしもそうではない。例えば、Batterman<sup>(10)</sup>はSuperoxol液( $\text{H}_2\text{O}_2(30\%):\text{HF}(40%):\text{H}_2\text{O} = 1:1:4$ )によってGe単結晶を溶解し、(111)および(001)面上に{223}小面によって構成されたエッチピットが形成されることを見いだした。それと同時にを行った各結晶面の溶解速度の測定によると、(001)-(223)-(111)面を通る晶帯については(001)お

---

$\dagger$  腐食条件にも依存する。



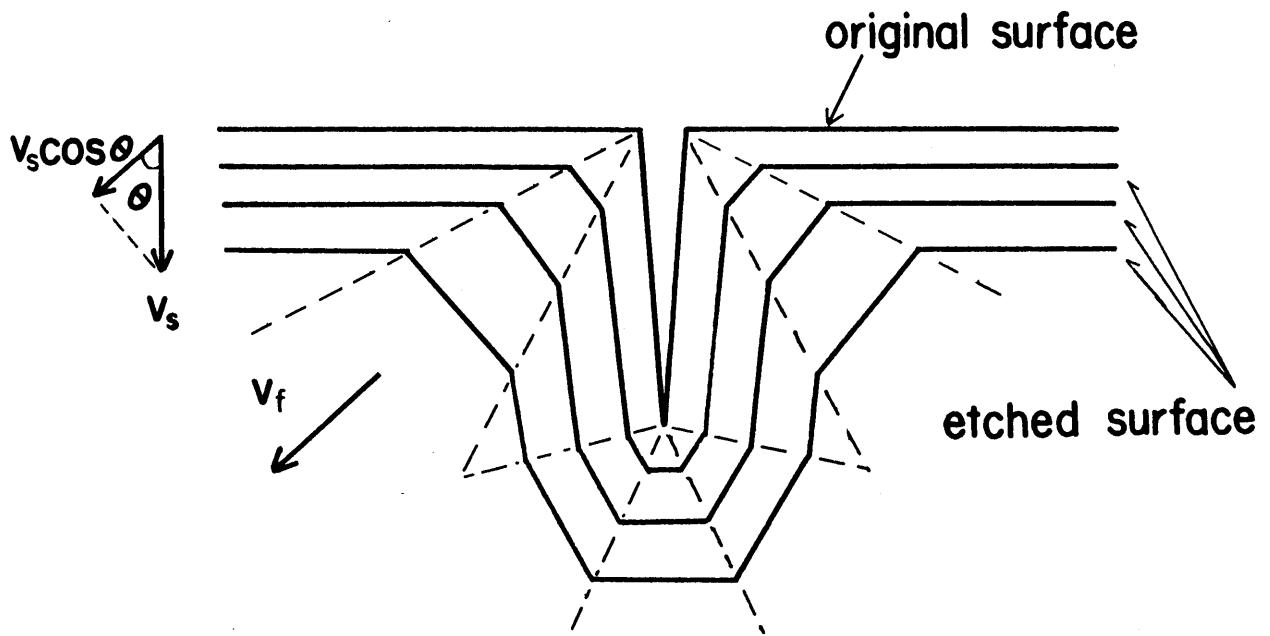


Fig.1-1 Illustration of formation of an etch pit after Gross<sup>(8)</sup>

よび(111)の溶解速度が極小値を示し、両者に挟まれた(223)面のそれは極大値を示した。それに対して、(101)-(223)-(011)を通る結晶面の溶解速度を比較すると(223)面のそれはむしろ最小であることを報告している。したがって、この場合のエッチピット形成をGrossによる条件式(1-1)だけで説明することはできない。

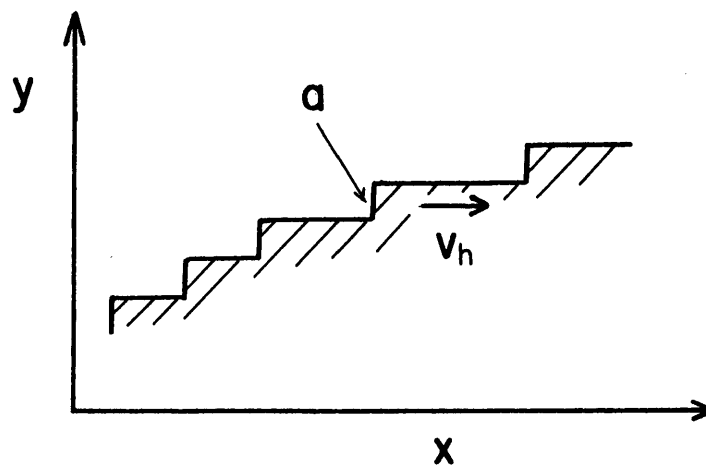
Irving<sup>(11)</sup>は、上述のBattermanによる実験結果に基づいてGrossの条件を拡張・修正した。彼によると、ピット小面が安定に存在し続けるには(1)上の式(1-1)が成り立つと同時に、(2)基地表面とピット小面との間に  $v_f$  よりも速く溶解する面がないこと、(3) 2つのピット面の交線の方向が最大溶解速度を与えることが必要である。

実際のエッチピットを構成する面がある特定の低指数面に一致するときには、ここで述べた機構に基づいて説明できる可能性がある。しかし、ピット小面が高次の指数面からなり、しかもそれが溶解時間とともに変化する場合には説明困難である。

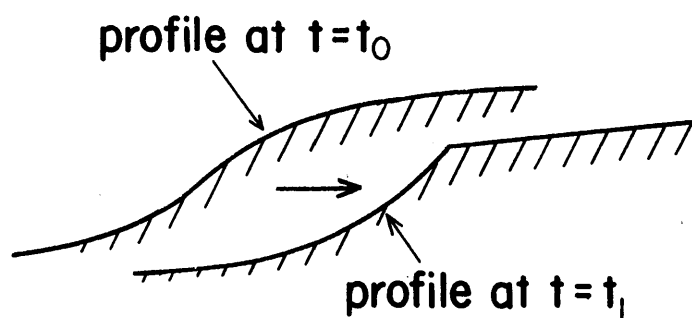
### 1.2.2 topographical理論

上述の幾何学的速度論では、結晶面の巨視的な溶解速度の違いからピット形成の安定条件を論じている。しかし、実際に形成されるエッチピットの構成面が特定の結晶面から成り立っているとは必ずしも限らない。また、エッチピット形態の詳細な観察の結果、ピット構成面の局所的な傾斜の変化や多数のステップが集積したステップ群の形成などが報告されるようになった。それらの説明のために、微視的な観点からのエッチピット形成機構が幾つか提出されるようになった。以下で述べるFrank<sup>(12)</sup>のtopographical理論は結晶の成長および溶解に伴う形態変化を一般的に取り扱っているが、エッチピットの形態に対して適用されるほか、ピットの形成条件についても簡単ではあるが示唆に富む議論が行われている。

Frankは、結晶の溶解はFig.1-2(a)に示すように稠密面に沿う単原子高さ  $a$  のステップが移動することによっておこると考えた。エッチピットにおいては、図のようにその斜面は傾斜によってきまるいくつかのステップによって構成されており、それらが  $x$  方向に速度  $v_h$  で移動して  $y$  方向にピットが成長すると考えることができる。 $x$  方向の単位長さあたりのステップ数(ステップ密度)を  $q$ 、単位時間に任意の点を通るステップ数(ステップ流束)を  $J$  とすると、ステップ数保存の連続



(a)



(b)

Fig.1-2 (a) Steps on an etch-pit face dissolved and (b) profile change at the front of etch-pit face, corresponding to positive  $d^2J/dq^2$ .

の式

$$\frac{\partial J}{\partial x} + \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1-2)$$

が成り立つ。ここで、 $t$  は溶解時間を表す。  $J$  が  $q$  のみの関数と仮定すると上式は

$$\frac{dJ}{dq} \frac{\partial q}{\partial x} + \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1-3)$$

となる。ここで、 $\kappa = dJ/dq$  は kinematic wave速度と呼ばれる量である。式(1-3)の解は

$$\frac{dJ}{dq} = \frac{dx}{dt} \quad (1-4)$$

であり、 $q$  したがって  $J$  は時間によらず一定値をとることになる。いかえると、 $(x, t)$ 座標において傾き一定の直線はステップ密度一定の点の軌跡に相当する。このような直線は特性線と名付けられており、ピット面の形状変化を予測する際に利用される。さらに Frank<sup>(12)</sup>によれば、 $d^2J/dq^2$  が正の値をとるときFig.1-2 (b)に示すように最初( $t = t_0$ ) 斜面中央部に最大傾斜をもつなだらかなピット面がやがて( $t = t_1$ )縁に不連続部を示すようになる。エッチピットとして存在が認められるにはこのように輪郭がはっきりしている必要がある。なお、 $d^2J/dq^2$  が正となるには、ステップに吸着してその移動を抑制する不純物(ポイズン)が腐食液に含まれていればよい。なぜなら、 $q$  が小さいほどステップ間の踊り場が広がって不純物吸着量が増し、その結果として抑制効果がさらに強く現れるからである。

上の説明から明らかなように、実際のエッチピット形成現象に対してtopographical理論が適用できる条件は、ステップの移動速度はその密度で決まるということ、すなわちステップ密度によってステップ流束が決定されるということである。

Hullettおよび Young<sup>(13)</sup>は Cu単結晶(純度99.999%)の(111)面を電解腐食液( $\text{HCl } 6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} + \text{HBr } 0.03\text{-}1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ )中でアノード溶解し(アノード電流  $50\text{-}300 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ )、エッチピットの側面傾斜を干渉計により調べた。その解析結果によれば、ピット面の各部はステップ密度一定のまま移動して溶解時間に伴う密度の変化は見られなかった。また、ステップ流束  $J$  はステップ密度  $q$  にのみ依存した。一方、アノード電流を一定( $50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ )としたときの  $J$ - $q$  曲線から知られる  $d^2J/dq^2$  は電解液中のHBr濃度が  $0.03$  から  $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ に増したとき  $q$  が小さい範囲で負

から正へと変化した。これらの実験結果はいずれも topographical 理論を用いてうまく説明できる。しかし、化学腐食で得られるエッチピット形状の時間変化から  $J$  と  $q$  の関係を知るのは実験的に難しいこと、あるいは  $q$  と結晶および溶液の物性値との関係が特定されていないことなどの理由で、この理論の詳しい実験的検証は行われていない。

### 1.2.3 拡散理論

#### A. Burton-Cabrera-Frankの理論

前述したように、エッチピットの複雑な形態変化を論じるには表面ステップの密度や移動速度がどのような因子によって決定されるかについての知識を必要とする。とくに、ここで述べる拡散理論におけるステップの移動速度式は Burton, Cabrera および Frank<sup>(14)</sup> による結晶成長理論(BCF理論)のなかで導かれた式に基づいている。この式の持つ意味は重要なので、以下ではまずそれについて簡単な説明を行う。

Kossel<sup>(15)</sup>によれば、気相あるいは溶液相から成長しつつある理想的な完全結晶の稠密表面上にはステップが存在しており、そのステップはいくつかのキンクを有している。周囲の相から結晶表面に付着した原子は表面を拡散してキンク位置に到達し、そこで結晶相に組み込まれる。そして、このような過程が繰り返されることによってステップが前進し、原子層がつぎつぎと形成されてゆく。Burton等<sup>(14)</sup>はこのKossel機構による結晶成長過程を数式化した。彼等は1本の直線状のステップ単位長さあたりに、単位時間に周囲からステップに流れ込む原子の数を連続方程式から求め、それを結晶表面の単位面積あたりの格子点の数で割ってステップの前進速度  $v_h$  を求めた。なお、ステップ位置における原子の濃度は平衡濃度  $c_s$  に等しく、ステップから十分遠い位置での濃度は  $c_0$  ( $> c_s$ ) と仮定された。その結果得られた式は

$$v_h = 2\sigma_s x_s \nu \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (1-5)$$

である。ここで、 $\sigma_s = (c_0 - c_s)/c_s$  は過飽和度、 $x_s$  は原子の表面拡散の平均自由行路、 $\nu$  は原子振動数、 $W$  は1原子あたりの蒸発熱、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。式(1-5)は結晶表面にただ1本の直線階段がある場合のステップの前進速度であるが、等間隔  $y_0$  の平行ステップ列が存在する場合の前進速度  $v_h(y_0)$  は

$$v_h(y_0) = 2\sigma_s x_s \nu \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \tanh\left(\frac{y_0}{2x_s}\right) \quad (1-6)$$

となる。

曲率半径  $\rho$  の円弧状ステップの前進速度  $v_h(\rho)$  は  $\sigma_s$  が小さくしかも  $\rho > x_s$  のとき近似的に

$$v_h(\rho) = v_h\left(1 - \frac{r_c}{\rho}\right) \quad (1-7)$$

で表される<sup>(14)</sup>。ここで、 $r_c$  はGibbs-Thomsonの式より導かれる平衡曲率半径であって、2次元核の臨界半径に等しい。それは  $\gamma$  を単位面積あたりの表面エネルギー、 $\Omega$  を原子容、 $\Delta g$  を原子1個あたりの自由エネルギー差(化学ポテンシャル差)とすると

$$r_c = -\frac{\Omega \gamma}{\Delta g} \quad (1-8)$$

で与えられる。なお、 $\Delta g$  は

$$\Delta g = kT \ln\left(\frac{c_s}{c_0}\right) \quad (1-9)$$

によって表され、 $\Delta g < 0$  である。式(1-7)は成長結晶に含まれるらせん転位と表面との交差部のまわりに生じた渦巻き状のステップに対してそのまま成り立つ。渦巻きの中心から遠い部分でのステップの間隔  $y_0^0$  は

$$y_0^0 = 4\pi r_c \quad (1-10)$$

で与えられる<sup>(14)</sup>。

## B. エッチピット形成における拡散機構

結晶の溶解を成長の逆現象ととらえると、上述のBCF理論は転位位置の溶解現象に対しても適用することができる。IvesおよびHirth<sup>(16)</sup>はLiF単結晶の(001)面を数ppmの $\text{Fe}^{3+}$ イオンを含む蒸留水で溶解し、形成されたエッチピットの側面形状を2光束干渉計を使って詳細に調べ、エッチピット中心部の側面傾斜は溶解時間とともに増大することを示した。彼等の説明によると、そのような変化はピット側面の溶解速度が(1)ステップのキंक位置からLiF分子が表面拡散したのち液中に溶け出すときの結晶-溶液界面近傍における溶質の拡散と(2)溶液中のポイズン( $\text{Fe}^{3+}$ イオン)のステップへの吸着による溶解抑制作用に支配されているためである。彼等は、HirthおよびPound<sup>(17)</sup>が結晶の昇華に対して導いたステップ列の移動速度を

エッチピットの側面のステップに適用した。すなわち、

$$v_h = \left\{ \frac{2x_s}{a} \tanh\left(\frac{y_0}{2x_s}\right) \right\} \frac{D_s \Omega (c_s - c_0)}{\delta} \quad (1-11)$$

ここで、 $x_s$  は表面拡散の平均自由行路、 $a$  はステップの高さ、 $D_s$  はLiFの溶液中の拡散係数、 $\Omega$  は溶解イオンの原子容、 $c_s$  は溶質の液飽和濃度、 $c_0$  は実際の液中の溶質濃度 ( $< c_s$ )、 $y_0$  はステップ間隔、 $\delta$  は結晶-溶液界面の拡散層の厚さ ( $< y_0$ )である。ステップ間隔が広がると  $v_h$  は次第に大きくなり、 $y_0/2x_s \sim 3$  以上では漸近的に極限值  $v_\infty$  に近づく。この値は

$$v_\infty \sim \frac{D_s \Omega (c_s - c_0) y_0}{3 \delta a} \quad (1-12)$$

で与えられる<sup>(16)</sup>。一方、エッチピット中心部におけるステップ源がらせん転位であるときのピット中心部の側面傾斜  $a/y_0^0$  は

$$\frac{a}{y_0^0} = - \frac{akT \ln\left(\frac{c_0}{c_s}\right)}{4\pi\gamma\Omega} \quad (1-13)$$

となる<sup>(16)</sup>。ここで、 $y_0^0$  はステップ源近傍におけるステップ間隔、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $\gamma$  は比表面エネルギー、 $\pi$  は定数(円周率)である。ステップ源が刃状転位であるとき、ステップ間隔  $y_0^0$  は2次元溶解核の形成頻度に依存する。さらに、液の不飽和度  $\chi = 1 - c_0/c_s$  が大きい ( $> 0.8$ ) と核形成に対する障害は存在せず、ステップ源におけるピット面の傾斜は式(1-13)に似た形となる<sup>(16)</sup>。

ところで、ステップ源すなわち転位位置に近い場所におけるステップ長さの増加の割合(単位長さ、単位時間あたり)はステップ源から遠い位置におけるよりも大部大きい。溶液中のポイズンの吸着速度(単位面積、単位時間あたりの吸着原子数)を一定と考えると、ピット中心部ではステップ長さの増加速度が速すぎてポイズンの吸着が均一でなくなるに対し、ピット中心より離れた所ではステップ長さの増加速度が遅いためステップ位置からの原子の離脱は完全に抑制される。したがって、ステップ間隔はステップ源からの距離に応じた時間変化を示すことになり、式(1-11)および(1-12)で表されるステップ速度に時間依存性が生じることになる。一方、ポイズンの吸着は比表面エネルギー  $\gamma$  および飽和濃度  $c_s$  をそれぞれ  $\gamma^{\sim}$  および  $c_s^{\sim}$  に減少させる働きもある。吸着が時間依存を示せば、当然それらの因子も時間  $t$  に依存する関数となる。結局、式(1-13)において  $\gamma^{\sim} = \gamma^{\sim}(t)$  および

$c_s^- = c_s^-(t)$  の寄与が競合する結果、エッチピット中心部の傾斜は溶解時間とともに大きくなったと結論された<sup>(16)</sup>。

### C. エッチピット形成におけるポイズン吸着

上述においてはエッチピットの側面傾斜がピット中心部ほど急で、しかも腐食時間に依存する現象は、ピット面を構成するステップの移動速度がステップ位置および腐食時間で異なることに起因するとした。さらに、ステップ(あるいはキルク)密度および移動速度の異方性が腐食液中のポイズン濃度に依存すると考えると、かなり複雑なエッチピットの形態変化も説明できる。

Ives<sup>(18)</sup>のモデルによれば、(1)ポイズン吸着による溶解抑制作用が小さいとき、キルクが一旦形成されて次のキルクが形成されるまでの間にステップは1原子列移動してしまい、ピットはキルクを含まないステップ面から成る。それに対して、(2)溶解抑制作用が大きいと、ステップが1原子列移動する間に多数のキルクが形成されて集積し、ピットはキルク面で構成される。LiF単結晶の(001)面を数ppmの $Fe^{3+}$ イオン(ポイズン)を含む蒸留水で溶解したときに形成されるエッチピット面が $\{0k\ell\}$ 面に対応し、そして過剰の $Fe^{3+}$ イオンを含むHF液で溶解したときに形成されるエッチピット面が $\{11\ell\}$ 面に対応する現象はこのモデルによって説明できる<sup>(18)</sup>。

また、Rozhanskii等<sup>(19)</sup>はステップの移動速度の異方性からエッチピットの形態変化を説明することを試みた。彼等によると、NaCl単結晶の(001)面をポイズンとして $CaCl_2$ を添加した酢酸を用いて腐食すると、エッチピットの側面はポイズン濃度の増加とともに $\{0k\ell\}$ 面  $\rightarrow$   $\{0k\ell\}$ 面 +  $\{11\ell\}$ 面  $\rightarrow$   $\{11\ell\}$ 面 と変化し、それと同時にピットの差し渡しは小さくなった。 $CaCl_2$ 濃度が低いとき見られる四角形ピットの各辺が $\langle 100 \rangle$ 方向に平行であるのは、元来 $\langle 100 \rangle$ ステップの移動速度 $v_{h\langle 100 \rangle}$ が最も小さいためである。一方、ポイズン濃度が高くなって $\langle 110 \rangle$ ステップが現れるのは次の理由による。NaClはイオン結晶であり、構造上 $\langle 110 \rangle$ ステップには同等号の荷電イオンが並ぶことになる。そこで、ポイズンの吸着によって一旦 $\langle 110 \rangle$ ステップが形成されると静電作用によってさらに吸着が強められて、 $\langle 110 \rangle$ ステップの溶解速度 $v_{h\langle 110 \rangle}$ は小さくなる。次の条件が満たされるときは、 $\{0k\ell\}$ 面と $\{11\ell\}$ 面から成る八角錐が形成される。

$$\frac{v_{h\langle 100 \rangle}}{\sqrt{2}} < v_{h\langle 110 \rangle} < \sqrt{2}v_{h\langle 100 \rangle} \quad (1-14)$$



対称的な八角錐は  $v_h\langle 100 \rangle = v_h\langle 110 \rangle$  の場合に生じる。

Hari Babuおよび彼の共同研究者達<sup>(20) - (22)</sup>による観察結果はRozhanskii等<sup>(19)</sup>によるそれとは対照的である。Hari Babu等はNaCl単結晶の(001)面をポイズン(CdCl<sub>2</sub>あるいはHgCl<sub>2</sub>)を添加したエチルアルコールまたは数%の水を含むエチルアルコール溶液を使って腐食した。その結果、一定量以上の水を含む溶液†を用いたとき、ポイズン濃度が低いとエッチピットの各辺は $\langle 110 \rangle$ 方向に平行になり、ポイズン濃度が高くなると $\langle 100 \rangle$ 方向に平行になることを見出した。そのような形態変化は上述のIvesのモデル<sup>(18)</sup>およびRozhanskii等のモデル<sup>(19)</sup>のいずれによっても説明できないことは明らかである。Hari Babu および Bansigir<sup>(23)</sup>は、その変化は適当なポイズン濃度下において $\langle 110 \rangle$ あるいは $\langle 100 \rangle$ ステップがそれぞれ安定に存在できるためと考えた。より安定なキंकを含むステップは不安定なキंकを含むステップよりもゆっくり移動するのでエッチピットの各辺はゆっくり移動するステップで構成されることになる。なお、それぞれのキंकの安定化には溶液中の錯体が関与する可能性が指摘されており<sup>(24)</sup>、森戸および末高<sup>(25)</sup>はLiF結晶(001)面のエッチパターンが溶解液中の錯体の構造と関連することを実験的に明らかにしている。

#### 1.2.4 反応速度論

結晶の溶解が結晶を構成する物質と腐食液との間の化学反応によって律速される時、エッチピットの形成速度についても反応速度論的な取り扱いをすることができる。

Toropov および Udalov<sup>(26)</sup>によると、KBr結晶をH-1腐食液(イソプロピルアルコール 98.6 cm<sup>3</sup> + H<sub>2</sub>O 1.4 cm<sup>3</sup> + PbBr<sub>2</sub> 0.1 - 5.8 mg)を用いて溶解したときの溶解速度  $v$  は反応速度論に基づいて得られる次式で表すことができる。

$$v = (k_1 \cdot c_\alpha^n - k_2 \cdot c_\alpha^m) T^{1/2} \exp \left( T \frac{d \ln v}{d T} \right) \quad (1-15)$$

ここで、 $c_\alpha$  は腐食液成分の1つであるPbBr<sub>2</sub>の濃度、 $n$  および  $m$  はそれぞれ錯体形成反応およびポイズン( $\text{pb}^{2+}$ イオン)吸着に伴う溶解抑制反応の反応次数、 $T$  は

---

† 溶解液に占める水の割合は、添加するポイズンが CdCl<sub>2</sub>の時 2.5%以上であり、HgCl<sub>2</sub>の時 2.0%以上である。

絶対温度,  $k_1$  および  $k_2$  は反応速度定数に相当する係数である。KBr単結晶の(001)面に形成されたエッチピットの深さ方向([001]方向)および差し渡しの方向([100]方向)の溶解速度  $v_d$  および  $v_h$  は温度とともに指数関数的に増加し, そしてPbBr<sub>2</sub>濃度とともに放物線的に増加した。 $v_d$  は  $v_h$  のおよそ1/10の大きさであった。

Toropovおよび Udalov<sup>(26)</sup> は式(1-15)中の  $d(\ln v)/dT$ ,  $n$  および  $m$ , それに  $k_1$  および  $k_2$  の値を適当に選んで実測値にうまく適合する  $v_d$  および  $v_h$  曲線を得た。このことから, 彼等はエッチピットの形成は反応速度論的見地から説明できると結論した。

しかしながら, 式(1-15)は転位位置における溶解速度の温度依存性および溶液濃度依存性を表すことができても,  $v_d$  が基地表面の溶解速度  $v_s$  よりなぜ速いのかという疑問は依然として残る。

### 1.2.5 溶解らせん機構

これまで述べた理論においては転位位置にエッチピットが生じる理由についてなら示されていない。1.2.3.B で簡単にふれたように, らせん転位が結晶表面に突き抜けていると, 表面には単原子ステップが存在するのでそれを中心にしてエッチピットを形成することができる。すなわち, Fig.1-3に示すようにこのステップ位置から原子が取り去られるとき, ステップ移動の角速度はらせん転位線に近い程速いので, それを中心にしてスパイラル状のステップからなるエッチピットが形成される可能性がある<sup>(27)</sup>。

そのようなスパイラル状ステップの形状は最初Burton等<sup>(14)</sup>により示された。すなわち, スパイラルの形状を極座標( $r, \phi$ )を使って表すと, 原点から  $r$  の位置におけるステップの曲率およびスパイラル全体が角速度  $\omega$  で回転するときのステップの法線方向の移動速度はそれぞれ

$$\rho = \frac{\{1 + r^2(\frac{d\phi}{dr})^2\}^{3/2}}{2\frac{d\phi}{dr} + r^2(\frac{d\phi}{dr})^3 + r\frac{d^2\phi}{dr^2}} \quad (1-16)$$

$$v_h(\rho) = \frac{\omega r}{\{1 + r^2(\frac{d\phi}{dr})^2\}^{1/2}} \quad (1-17)$$

によって与えられる。これらの式を式(1-7)  $v_h(\rho) = v_\infty(1 - rc/\rho)$  に代入し

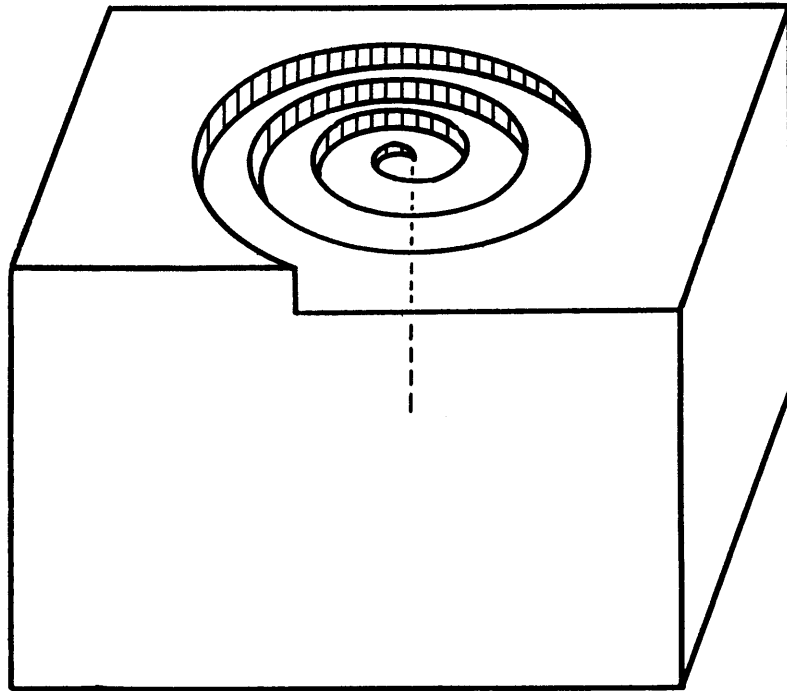


Fig.1-3 Spiral etch pit formed at a screw-dislocation site of a crystal surface.

て微分方程式を解くことにより  $r$  と  $\phi$  の関係式， すなわちスパイラルの形状が求まる。Burton等<sup>(14)</sup>の結果によれば，スパイラルはアルキメデスのスパイラルによって近似でき， $\rho$  が  $r_c$  に比して大きいときのステップ間隔として式(1-10)  $y_0^0 = 4\pi r_c$  を得た。ステップの高さを  $a$  とすればくぼみの傾斜は

$$\psi = \frac{a}{y_0^0} \quad (1-18)$$

この結果は，不飽和度が大きい程スパイラルのステップ間隔は狭くなり，したがってピットは深くなることを示している。

Burton等が用いた  $v_h(\rho)$  式 (式(1-7))は 曲率半径  $\rho$  のステップの原子の化学ポテンシャル差は直線ステップの原子のそれよりも大きいことから導かれた。これに対して，CabreraおよびLevine<sup>(28)</sup>は転位の歪エネルギーを考慮するとステップ原子の化学ポテンシャルがさらに大きくなることから

$$v_h(\rho) = v_\infty \left( 1 - \frac{r_c}{\rho} - \frac{r_f r_c}{r^2} \right) \quad (1-19)$$

によって与えられることを示した。第3項が転位による化学ポテンシャル寄与を表し， $r_f$  は転位の歪エネルギーに比例する量(Frankの空洞転位の半径)であって

$$r_f = \frac{\mu b^2}{8\pi^2 \gamma} \quad (1-20)$$

である。ここで， $\mu$  は剛性率， $b$  はバーガース・ベクトルの大きさ， $\gamma$  は結晶の比表面エネルギーを表す。式(1-19)に式(1-16)および(1-17)を代入して解を求め，ステップ間隔として

$$y_0^0 = 19 r_c \quad (1-21)$$

を得た<sup>(28)</sup>。

スパイラル・ピットの形成は実験的にも確認されている。例えば，Khukhryanskii等<sup>(29)</sup>は n型のGe単結晶の(111)面を HF(39%) 10 cm<sup>3</sup> + HNO<sub>3</sub>(70%) 10 cm<sup>3</sup> + CH<sub>3</sub>COOH 40 cm<sup>3</sup> + AgNO<sub>3</sub>(10%) 1 cm<sup>3</sup> からなる混液を使って腐食し，三角形のエッチピット(密度: 1 - 10<sup>5</sup> cm<sup>-2</sup>)以外に，側面にスパイラルが存在する差し渡しが数十  $\mu$ m の円形あるいは丸みを帯びた三角形のピット(密度: 10<sup>2</sup> - 10<sup>4</sup> cm<sup>-2</sup>)を観察した。さらに腐食条件を変えたいくつかの実験から，彼等はそれらのスパイラル・ピットは結晶表面に突き出たらせん転位あるいはそれに空孔が集まって生じたヘリカル転位位置に形成されると推論した。

当然のことではあるが、ここで述べた機構は結晶表面のらせん転位位置で生じる優先溶解現象において働いている可能性がある。しかし、実際の転位腐食ではらせん転位のみならず刃状転位位置にも同時にエッチピットが形成されることが知られており、この機構では後者のエッチピット形成について説明を与えることができない。

### 1.2.6 核形成論

この理論は、転位の出現点に単原子高さのエッチピット2次元核が形成されるときの自由エネルギー変化を基礎にして展開される熱力学的理論であり、それは Cabrera等<sup>(28)(30)</sup>によってはじめて提唱された。

はじめに、Fig.1-4に示すように、溶液中におかれた稠密表面の転位のない完全結晶表面位置に熱的ゆらぎによって半径  $r$  の単原子高さ  $a$  をもつ2次元的なピットのエンブリオ形成について考える。このときの自由エネルギー変化は

$$\Delta G_s(r) = \frac{\pi r^2 a \Delta g}{\Omega} + 2\pi r a \gamma \quad (1-22)$$

によって与えられる。ここで、第1項は溶解に伴う体積自由エネルギー変化を示し、 $\Omega$  は結晶中の原子1個の体積、 $\Delta g$ は原子1個あたりの自由エネルギー差(化学ポテンシャル差)であり、溶液中の溶解種の濃度が  $c_0$ 、その飽和濃度が  $c_s$  であるとき

$$\Delta g = kT \ln\left(\frac{c_0}{c_s}\right) \quad (1-23)$$

によって与えられる。 $c_0 < c_s$  であるので  $\Delta g < 0$  である。第2項は表面自由エネルギー変化に対応し、 $\gamma$  は単位面積あたりの表面エネルギーである。 $\Delta G_s(r)$  は  $r$  の増大とともに大きくなり、最大値に達した後減少する。 $d\Delta G_s(r) = 0$  の条件より、臨界核の半径として

$$r_c = -\frac{\Omega \gamma}{\Delta g} \quad (1-8)$$

および臨界核の形成エネルギーとして

$$\Delta G_s^* = -\frac{\pi a \Omega \gamma^2}{\Delta g} \quad (1-24)$$

を得る。

つぎに、同時に転位位置にエンブリオが生じたとする(Fig.1-4)。このときの自

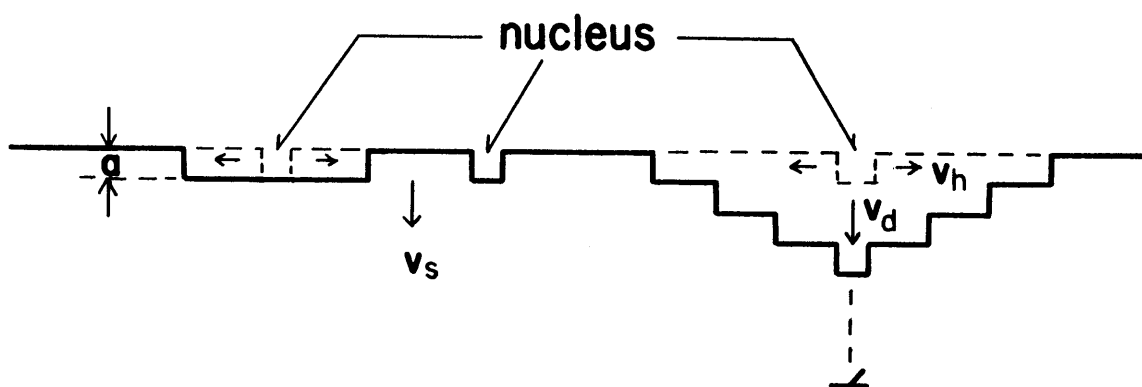


Fig.1-4 Schematic illustration of dissolution by nucleation and growth of two-dimensional nuclei at a dislocation site and a matrix surface.

由エネルギー変化は転位芯のエネルギーを無視すると

$$\Delta G_d(r) = \frac{\pi r^2 a \Delta g}{\Omega} + 2\pi r a \gamma - a K b^2 \ln\left(\frac{r}{r_0}\right) \quad (1-25)$$

によって与えられる。ここで、第3項は転位の弾性エネルギーの解放によるものであり、 $K$  は  $\mu$  を剛性率そして  $\sigma$  をポアッソン比とすると、

刃状転位に対して

$$K = \frac{\mu}{4\pi(1-\sigma)}$$

らせん転位に対して

$$K = \frac{\mu}{4\pi}$$

$$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \quad (1-26)$$

である。

式(1-25)に対する  $d\Delta G_d(r)/dr = 0$  の条件から、 $\Delta G_d(r)$  は  $r$  について次の最小および最大値をもつことになる。

$$r_{\min, \max} = \frac{r_c}{2} \left\{ 1 \mp \left(1 - \frac{4r_f}{r_c}\right)^{1/2} \right\} \quad (1-27)$$

ここで、 $r_f$  は空洞転位の半径であり

$$r_f = \frac{Kb^2}{2\pi\gamma} \quad (1-28)$$

である。式(1-27)からわかるように  $r_c = 4r_f$  のとき

$$r_{\min} = r_{\max} = \frac{r_c}{2}$$

であり、またそのときの化学ポテンシャル差  $\Delta g_c$  は

$$\Delta g_c = -\frac{\pi\gamma^2\Omega}{2Kb^2} \quad (1-29)$$

となる。このことは、 $|\Delta g| > |\Delta g_c|$  の溶解条件のもとでは核形成に対するエネルギー障壁が存在しないことになるので、核は自発的に転位位置において開き出すことを示している。これに対して、 $|\Delta g| < |\Delta g_c|$  の条件では核形成による溶解がおこり、そのときの臨界核の半径は  $r^* = r_{\max}$  である。

ところで、Johnston<sup>(27)</sup>によると、式(1-27)より計算される  $r^*$  ( $= r_{\max}$ ) の値は、とくに  $\gamma$  が小さい値の結晶については、転位芯の半径  $r_0$  以下になるので適用できない。彼は、転位芯のエネルギーを考慮に入れると溶解核の形成にはわずかながら活性化エネルギーを必要とし、自発的に形成されることはないことを指摘

した。

転位芯よりも小さな2次元核の形成は Schaarwächter<sup>(31)</sup>によって論じられている。彼は、転位芯のエネルギー  $E(r)$  を近似的に

$$E(r) = a\alpha Kb^2 \frac{r}{r_0} \quad (1-30)$$

により与えた。ここで、 $\alpha$  は転位の性格できまる 1.5 - 2 の定数である。したがって、エンブリオの形成に伴う自由エネルギー変化は

$$\Delta G_d(r) = \frac{\pi r^2 a \Delta g}{\Omega} + 2\pi r a \gamma - a\alpha Kb^2 \frac{r}{r_0} \quad (1-31)$$

によって与えられ、臨界核の大きさ  $r^*$  は  $d\Delta G(r)/dr = 0$  の条件より

$$r^* = r_c \left( 1 - \frac{\alpha r_f}{r_0} \right) \quad (1-32)$$

となる。また、臨界核の形成エネルギーは

$$\Delta G_d^* = p \Delta G_s^* \quad (1-33)$$

によって与えられる。ここで、

$$p = \left( 1 - \frac{\alpha Kb^2}{2\pi \gamma r_0} \right)^2 \quad (1-34)$$

である。

それに対し、van der Hoek等<sup>(32)</sup>によると、Schaarwächterが与えた転位芯の歪エネルギー(式(1-30))は歪エネルギー密度関数

$$u(r) = \frac{1}{2\pi r} \frac{dE(r)}{dr} \quad (1-35)$$

が  $r = 0$  で無限大になってしまうので不都合である。彼等は転位芯の内側と外側の両方に適用される歪エネルギーの近似式として

$$E(r) = \pi \gamma r_f \ln \left( 1 + \frac{r^2}{r_h^2} \right) \quad (1-36)$$

を与えた。ここで、 $r_h$  はHooke半径と呼ばれる量であり、

$$r_h \sim \left( \frac{r_f \gamma}{u(0)} \right)^{1/2} \quad (1-37)$$

ただし、 $u(0)$  は転位の中心( $r = 0$ )のエネルギー密度であり、 $u(0) \sim \Delta H_m$  (融解のエンタルピー)である。この歪エネルギー式を用いたエンブリオ形の自由エネルギー変化の式に平衡条件  $d\Delta G_d(r)/dr = 0$  を適用しても、条件式は複雑な形となり、臨界核の寸法および核形成エネルギーを解析的に求めることはできない。



平坦な稠密面上の転位位置に、ゆらぎ現象によって臨界核が形成される確率はボルツマン因子  $\exp(-\Delta G_d^*/kT)$  によって与えられる。そして、それが安定な溶解核になるには臨界核より1個の原子が離脱することが必要である。したがって、原子離脱に要するエネルギーを  $\Delta H$  とすれば、安定な溶解核の形成確率は  $\exp\{- (\Delta G_d^* + \Delta H)/kT\}$  である。1個の溶解核が形成されると単原子高さ  $a$  だけ溶解されるので、単位時間の転位線に沿う溶解量、すなわち溶解速度  $v_d$  は Schaarwächter<sup>(33)</sup> によると

$$v_d \sim a\nu \exp\left(-\frac{\Delta G_d^* + \Delta H}{kT}\right) \quad (1-38)$$

である。ここで、 $\nu$  は原子振動数、 $\Delta H$  は溶解の活性化エネルギー、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。

つぎに、溶解核の形成によって生じたステップ位置から次々に原子が液中に離脱する。その結果、ステップは横方向に移動し、ピットは横方向に広がる(Fig.1-4)。この横方向への溶解速度はステップからの原子離脱の確率  $\exp(-\Delta H/kT)$ 、不飽和度  $\chi$  およびステップからの原子離脱を抑制する効果(ポイズン)  $k^*$  によって支配され、

$$v_h \sim b^*k^*\chi\nu \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (1-39)$$

によって与えられる<sup>(33)</sup>。ここで、 $b^*$  は横方向の原子間隔であり、また  $\chi$  は

$$\chi = 1 - \frac{c_0}{c_s} = 1 - \exp\left(\frac{\Delta g}{kT}\right), \quad \Delta g < 0 \quad (1-40)$$

である。

ところで、結晶が溶解されるときには転位位置のみならず基地表面も同時に溶解する(Fig.1-4)。溶解は、そこに2次元溶解核が均一核形成し、それらのステップから原子が離脱することによって進むと考えられる。転位の存在しない基地表面部において単位時間に単位面積あたり無秩序に形成される安定溶解核の数は

$$\dot{n} = \frac{\nu}{bb^*} \exp\left(-\frac{\Delta G_s^* + \Delta H}{kT}\right) \quad (1-41)$$

により表される。それらのステップから原子が溶けだして横方向に  $v_h$  の速度で広がり、ついには隣接するもの同志が合体する間に露出表面に再び2次元核が形成されるという過程の繰り返しによって基地表面が溶解していく。この過程による基地表面の溶解速度  $v_s$  はJohnson-Mehlの相変態の考えをとり入れることにより

$$v_s \sim a(n \cdot v_h^2)^{1/3} \quad (1-42)$$

により与えられる<sup>(33)</sup>。

転位ピットが形成されるときには

$$v_d > v_s \quad (1-43)$$

なる条件が満足されなければならない。また、それが光学顕微鏡によって観察されるためには側面傾斜は臨界値  $\psi^* = 0.1$  をこえる必要がある。すなわち、

$$\frac{v_d}{v_h} > \psi^* (= 0.1) \quad (1-44)$$

上記の速度式によれば、転位位置における溶解速度は化学ポテンシャル差、表面エネルギー、ステップの易動度、溶解温度などの因子に依存することになる。基地表面の溶解速度についても同様の依存性が期待される。しかしながら、それらの影響について系統的に調べた実験的研究はこれまでほとんど行われていないので、この理論の検証は十分とは言えない。

### 第 3 節 本研究の目的

第 1 節の序言および第 2 節に述べた従来の研究から以下の問題点が明らかになった。

エッチピット法は極めて簡便なため種々の単結晶材料の完全性の評価にしばしば利用されているが、エッチピットの形成機構については不明な点が多い。これまで提唱されてきた代表的な理論のうち、幾何学的速度論、topographical理論、拡散理論、反応速度論はエッチピットの 2 次元形状あるいはその側面傾斜について実際に観察された特有の変化を説明するためにそれぞれ有効に用いられてきた。しかしながら、これらの理論の適用範囲には限界がある。それは、転位の出現点における優先的溶解現象そのものについての理由づけが与えられていない点である。その点、核形成論(熱力学的速度論)においては一般的かつ合理的な説明が与えられており、さらには転位線に沿う溶解速度式、それに垂直な水平方向への溶解速度式、基地表面の溶解速度式が導出されている。それにもかかわらず、この理論に対する系統的实验に基づいた検討はこれまで殆ど行われておらず、大きな課題として残されている。

本研究ではCu単結晶(111)面のYoung液<sup>(34)</sup>  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Br})$ † による転位位置の溶解速度を種々の腐食条件のもとで測定し、その結果を核形成論に基づいて検討し、支配因子を明らかにすることを目的とした。なお、このような系を選んだ第 1 の理由は転位とエッチピットとの 1 対 1 の対応が確かめられている<sup>(3)</sup> ことであり、第 2 の理由はエッチピットの形が正三角錐をなし、しかも 3 次元寸法(幅と深さ)および基地溶解量が適当な方法によって測定できる大きさをもち、核形成論に基づいて議論するのに都合が良いからである。このYoung液によって形成される深い黒ピットおよび浅い白ピットはそれぞれ正および負の刃状転位に対応するが、本研究では黒ピットを研究対象とした。

---

† Young<sup>(34)</sup>はこのほかにも適当な転位腐食液を報告しているが、以下では便宜上上記のものをYoung液と呼ぶことにする。

## 第 4 節 本研究の概要

本論文は上述の目的によって行われた研究を全 6 章にとりまとめたものであり、各章は次のように要約される。

第 1 章は序論であり、従来の研究状況を概説し、本研究の目的と概要を述べたものである。

第 2 章では、Cu 単結晶の (111) 面を Young 液中の 3 成分のうち 1 つの濃度をそれぞれかえて転位腐食したときの実験結果とそれに対する検討結果について述べる。転位腐食は結晶回転法により温度 280 K、試料回転数  $4 \text{ s}^{-1}$ 、腐食時間 10 s のもとで行った。そして、黒ピットの差し渡しおよび深さを電顕レプリカ法により、基地表面の溶解量を 2 光束干渉計法により測定し、転位位置における真の溶解量を計算により求めた。その結果、基地表面の溶解量は転位線に沿う真の溶解量の  $1/3 - 1/4$  であり、無視できないことが明らかになった。さらに、転位線に垂直な水平方向への溶解量は  $\text{NH}_4\text{Br}$  濃度の増加に対しては減少したが、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  および  $\text{NH}_4\text{OH}$  濃度の増加とともに増大した。これに対して、転位線に沿う真の溶解量はいずれの成分においても中間濃度で最大となった。このような変化は核形成論における各因子の成分濃度依存性を考えることにより説明できる。

第 3 章では、腐食時の試料回転の影響について調べた結果を述べる。腐食液として一定組成の Young 液 (280 K) を用い、試料回転数を  $1 - 6 \text{ s}^{-1}$  の範囲で変化させ、それぞれ 10 s の腐食を行った。そして、上記と同様に溶解量を求めた。転位線に垂直な水平方向の真の溶解量、転位線に沿う方向の真の溶解量および基地溶解量はいずれも  $1 - 2 \text{ s}^{-1}$  の回転領域で増加し、 $3 \text{ s}^{-1}$  以上で一定値に近付くことが知られた。それらは回転角速度の平方根に比例しないなどの理由から、Young 液溶解は拡散支配でないことを結論した。

第 4 章は、腐食時間および腐食温度依存性についての記述である。実験は一定組成の Young 液を用いて温度 270 - 290 K において 5 - 25 s 静止腐食し<sup>†</sup>、溶解量を測定した。各腐食温度における転位線に垂直な水平方向の真の溶解量、転位線に

---

<sup>†</sup> 腐食中に試料を回転すると、長時間腐食において形成されるピットの寸法は大きくなりすぎて電顕レプリカ法による測定は困難となる。

沿う方向の真の溶解量および基地溶解量はいずれも 5 - 25 s の範囲で一定速度で増大した。また、それらの速度は温度の上昇とともに幾分増加した。定常溶解速度からステップからの正味の平均原子離脱頻度および核形成頻度を算出するとともに、溶解速度の温度変化をもたらす因子について言及した。また、転位線に垂直な水平方向への溶解、転位線に沿う溶解および基地の溶解における見かけの活性化エネルギーとしてそれぞれ  $3.4 \times 10^{-20}$  J (0.21 eV),  $2.3 \times 10^{-20}$  J (0.14 eV),  $2.8 \times 10^{-20}$  J (0.17 eV) を得た。

第 5 章では、転位位置溶解に及ぼす Au 添加の影響について記述する。すなわち、Cu に 0.01 at% Au を添加すると転位線に垂直な水平方向の真の溶解量、転位線に沿う真の溶解量および基地溶解量は増大するが、それ以上では転位位置の溶解量は Au 濃度とともに減少したに対し、基地溶解量は殆ど変わらなかった。このような変化をもたらす因子の特定を試みた。

最後に、第 6 章において第 2 章から第 5 章までの結果を総括した。

## 第2章 Cu単結晶(111)面のYoung液溶解 に及ぼす液成分の影響

### 第1節 緒言

一般に、エッチピットの形状は腐食液の成分の種類および濃度に強く依存するが、それを調べることは転位位置溶解に及ぼす各成分の作用を明らかにするだけでなくエッチピットの形成機構を知る重要な知識をもたらす。

例えば、Gilman等<sup>(8)</sup>はLiF単結晶の(100)面を化学種の種類および濃度を異にする種々の水溶液によって腐食し、結晶表面に生じたエッチパターンの観察からつぎの結論を得た。転位位置溶解は、そこにおける優先的な2次元核形成と溶解核のステップの横方向への移動の過程によると考えられ、エッチピットが形成されるには溶解核のステップに特定の陽イオン( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ などのイオン)がポイズンとして吸着して、ステップが横方向に広がる運動を適度に抑制する必要がある。そして、2次元核形成速度によってきまる転位線に沿う溶解速度  $v_d$  とステップの移動速度によって与えられるそれに垂直な横方向の溶解速度  $v_h$  の比  $v_d/v_h > 0.1$  のとき、エッチピットは光学顕微鏡によって見られるようになる。その際、陰イオンの種類の違いはピットの形態に殆ど影響を与えないが、安定な錯塩の形成のために適当な陰イオンが必要である。この考えは、その後IvesおよびBaskin<sup>(9,5)</sup>による実験によっても裏付けられた。

Cu結晶の転位腐食液であるYoung液<sup>(3,4)</sup> ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Br}$ ) においては、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ はCu原子をイオンとして溶出させる酸化剤、 $\text{NH}_4\text{OH}$ は溶出イオンと錯体を形成して反応を促進する錯塩化剤、 $\text{NH}_4\text{Br}$ が溶解抑制剤と考えられている。一方、JasperおよびSchaarwächter<sup>(3,6)</sup>の指摘によれば、溶解核のステップに吸着したイオン(ポイズン)はステップの運動を抑制すると同時に溶解核の縁の表面エネルギーを低め、その結果として溶解核の形成を促進する可能性がある。今清水および渡辺<sup>(3,7)</sup>は上記Young液の成分濃度を変えたときのエッチピットの形態変化を観察して、それぞれの成分の果たす役割についての検討を試みている。それによると、得られた結果の多くは従来の見解を肯定するものであったが、 $\text{NH}_4\text{Br}$ についてはス

トップ運動に対する抑制効果を認めたが、溶解核の形成に対する促進効果については明確な結論を下すに至らなかった。現在までのところそのようなポイズンの2重効果を裏付ける確かな証拠はまだ得られていない。

そこで、まずCu単結晶の(111)面を種々の $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度からなるYoung液で腐食し、形成されたエッチピットの3次元寸法および基地表面溶解量を測定することにより転位位置における真の溶解量を求めた。つぎに、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ および $\text{NH}_4\text{OH}$ の効果を調べるために同様の実験を行った。

## 第2節 実験方法

### 2.2.1 単結晶試料および試料の成形

本実験で試料として用いたCu単結晶は、公称純度99.998%の再電解銅(三菱金属)を初材料とし、単結晶引き上げ装置(国際電気)によって純化アルゴン気流中において引き上げ速度  $8.3 \times 10^{-6} - 2.5 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、回転数  $0.17 \text{ s}^{-1}$  の下で引き上げた。それらはいずれも直径  $\sim 10 \text{ mm}$  の丸棒結晶であり、棒軸はほぼ[111]方向に平行である。

まず、この結晶をその棒軸に垂直に酸切断機(丸本工業)によって切断して、高さ  $10 - 15 \text{ mm}$  の円柱状試料を得た。

それを内径  $16 \text{ mm}$ 、高さ  $20 \text{ mm}$  のCu製円筒状ホルダーに切断面の一方が露出するようにパラフィンによって埋め込んだ。そして、ガラス板上にのせた上質のラシャ布を化学研磨液†によってぬらし、その上に試料の切断面をのせてすべらせるようにして研磨した。その際研磨表面が(111)面に  $8.7 \times 10^{-3} \text{ rad}$  ( $0.5^\circ$ ) 以内で一致するように方位修正を行いながら研磨した。表面の方位はそのつど光像法<sup>(38)</sup>によって確認したが、そのための腐食は $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  20% 水溶液により約  $1200 \text{ s}$  ( $20 \text{ min}$ ) 行った。この研磨において生ずるわずかな湾曲を少なくするため

---

† 研磨液には  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $140 \text{ g}$  + conc  $\text{HCl}$   $400 \text{ cm}^3$  の液に純Cuを  $9 \text{ g}$  溶かしたものをを用いた。

に、外側円筒の内径が約70 mm、内側円筒の内径が 16 mm のCu製2重ホルダーの中心位置に試料を埋め込み直してから、再び化学研磨を行った。このようにして得た(111)表面を電解研磨するために試料の一部に細い導線の一端を巻き付け、塩化ビニル製の円筒ホルダー(内径 16 mm、外径 22 mm、高さ 20 mm)に(111)表面が露出するように溶融パラフィン(333 K)を隙間に注入して埋め込んだ。電解研磨は濃硝酸浴中で電圧 1.5 V において約  $5.4 \times 10^3$  s (3 h) 行い、水洗後(111)表面に窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。

### 2.2.2 転位腐食

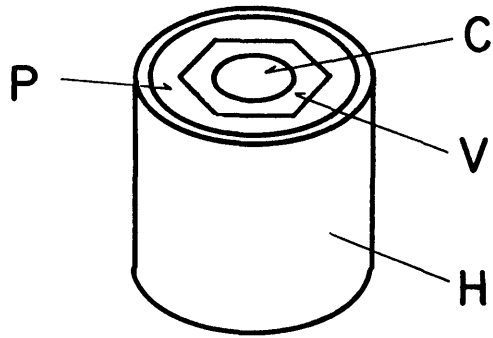
転位腐食に先立ち、Fig.2-1(a)に示すように中央部に直径 6 mm の丸穴を打ち抜いたビニルテープ片を電解研磨した(111)表面に貼り付け、Fig.2-1(b)の試料回転軸にホルダーごと試料を取り付けた。そして、恒温槽(東洋製作所, COP-120W)に置いてあらかじめ一定温度に保持した 50 cm<sup>3</sup> ビーカー中の蒸留水に試料を浸し、回転計(小野測器, HT-440)を使って試料の回転数を  $4 \text{ s}^{-1}$  に調節した。数分後、その隣に置いた 50 cm<sup>3</sup>ビーカー中の Young液(50 cm<sup>3</sup>)に試料を回転させたまま 10 s 浸すことによって転位腐食を施した。Table 2-1に、本実験に用いたYoung液の成分濃度および腐食温度をまとめて示した。なお、腐食液は腐食操作開始前の 600 - 1200 s (10 - 20 min)に調製した。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窒素ガスで風乾し、観察に供した。

### 2.2.3 転位位置溶解量の測定

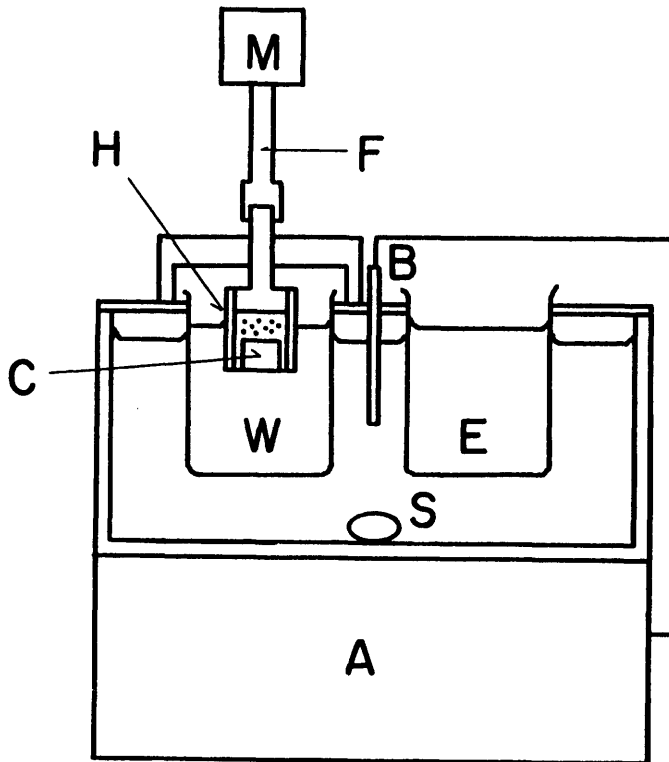
上述の腐食法においてテープをはりつけた部分は腐食されないので Fig.2-2に模式的に示すように腐食面との境界に段差が生ずる。その高さ  $S$  をサーフィス・フィニッシュ・マイクロスコープ(日本光学工業)を用いて2光束干渉法により測定し、基地表面溶解量を求めた。その際、環状の段差に沿って等間隔の 12 箇所について、

- 
- † 後述の基地表面溶解量の測定を精度よく行うためには、できるだけ研磨面を平らにする必要がある。
  - ‡ 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。





(a)



(b)

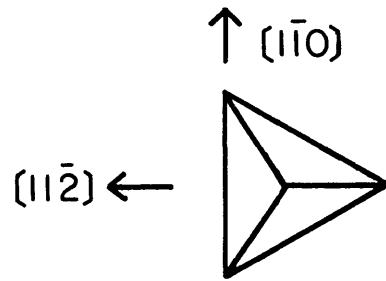
- A : Controller
- B : Thermometer
- C : Crystal
- E : Etchant
- F : Flexible tube
- H : Holder
- M : Moter
- P : Paraffin
- S : Stirrer
- V : Vinyl tape
- W : Water

Fig.2-1 Schematic diagram of the etching thermostat.

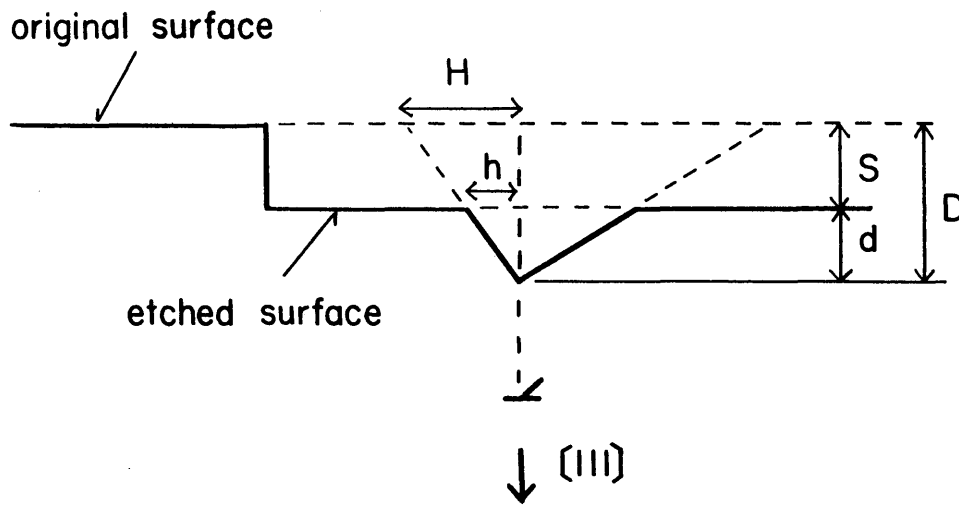
Table 2-1 Conditions for etching a Cu (111) surface.

Composition of etchant ( $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ )			Etching temperature (K)	Rotation of specimen ( $\text{s}^{-1}$ )	Etching time (s)
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{NH}_4\text{OH}$	$\text{NH}_4\text{Br}$			
1.0	6.0	0.2	280	4	10
		0.3*			
		0.6			
		1.0			
		1.5			
		2.0			
0.4	6.0	0.3	280	4	10
0.5					
0.75					
1.0*					
1.25					
1.5					
1.0	4.0	0.3	280	4	10
	5.0				
	6.0*				
	7.0				
	8.0				
	10.0				

\* Young's standard solution consists of  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$   $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  
 $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  and  $\text{NH}_4\text{Br}$   $0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ .



(a) Normal view



(b) Sectional view

Fig.2-2 Schematic illustration of the relation between dissolution of a matrix surface and that of a dislocation etch pit. Net dissolved amounts along normal and lateral directions at a dislocation site are given by  $D = S + d$  and  $H = (S + d)h/d$ , respectively.

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エッチピットが形成される。Fig.2-3に1例として標準Young液 ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$   $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$   $0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ )によるピットの低倍率光学顕微鏡写真を示したが、これより三角形の黒ピット、白ピットおよびそれらが混合した黒白ピットが存在することがわかる。また、方位解析の結果三角形の辺はいずれも $\langle 110 \rangle$ 方向に沿っていることが知られた。なお、黒ピットは側面傾斜が深く、対物レンズ内にそれからの反射光が殆ど入ってこないために黒く見えるに対し、白ピットは逆に側面傾斜が浅いために白く見える<sup>(39)</sup> <sup>(40)</sup>。これらのピットは筆者等<sup>(41)</sup>の研究結果によれば正負の刃状転位 $\dagger$ に対応することが確認されている。

本研究においてはこの黒ピットの寸法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シャドー・カーボンレプリカであり、約  $0.11 \text{ rad}$  ( $6^\circ$ ) の蒸着角度で鮮鋭な影付けができた。電子顕微鏡は日本電子 JEM-200A を用い、加速電圧  $100 \text{ kV}$  のもとで  $1500 - 2000$  倍の写真を撮影した。ピットの深さ  $d$  はその影の長さから求めた。その際、ラテックス球 ( $0.500 \pm 0.0027 \mu\text{m}$ ) を用いて、その影の長さから正確な蒸着角度を決定した。また、ピットの差し渡し  $h$  としては Fig.2-2 に示すようにピットの輪郭をなす正三角形の中心から各 $\langle 110 \rangle$ 辺の中点までの距離を電顕レプリカ写真上で測定することにより求めた。これらの寸法測定は1回の腐食実験において30個の黒ピットについて行い、各腐食条件においてそれぞれ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した  $S$ ,  $h$  および  $d$  より、転位線に沿う溶解量  $D$  (Fig.2-2 参照) は、ピットが正三角錐であると仮定して

$$D = S + d \quad (2-1)$$

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

$$H = (S + d) \cdot h / d \quad (2-2)$$

によって求めた。

---

$\dagger$  Livingston<sup>(39)</sup>によれば、刃状転位ののっているすべり面と結晶表面のなす角度が鋭角である側に転位の余分な格子面があるとき黒ピットが生じ、逆に鈍角側にあるとき白ピットが生じる。

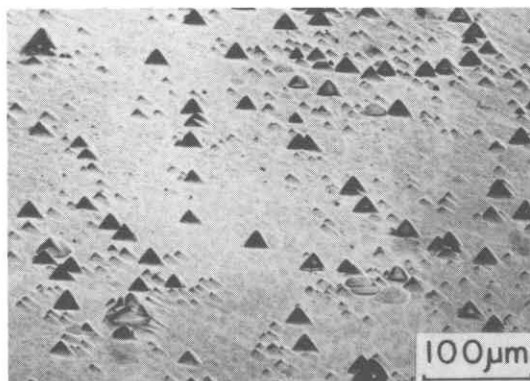


Fig.2-3 Typical optical micrograph showing dark, light and mixed pits produced on the (111) surface of as-grown Cu single crystal after etching in Young's standard solution ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$   $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$   $0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ). Etching was carried out for 10 s at 280 K with a rotation of crystal  $4 \text{ s}^{-1}$ .

## 第 3 節 実験結果

### 2.3.1 $\text{NH}_4\text{Br}$ の影響

Fig.2-4に、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ および $\text{NH}_4\text{OH}$ 濃度を一定とし $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度を変えたとき (Table 2-1 参照)の黒ピットの電顕レプリカ写真を示した。これらの写真から、ピットの差し渡しは $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度の増加に伴って著しく減少しているに対し、ピットの深さはその影の長さから中間濃度で最も大きくなっていることが推察できる。Fig.2-5には基地表面の溶解量  $S$  ならびにエッチピット寸法  $h$  と  $d$  および側面傾斜  $d/h$  をそれぞれ示した。これより、 $S$  は $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度とともに幾分増大した後一定値に近付き、 $h$  は $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度とともに減少、 $d$  は中間濃度で最大値をとり、 $d/h$  は単調に増加し、それぞれが異なる濃度依存性を示した。なお、ピットの側面は(111)面に対して  $0.1 - 0.3 \text{ rad}$  ( $6 - 17^\circ$ ) の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ピットの側面が一般に低指数面に対応するのと対照的である。上記  $h$  および  $d/h$  の $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度依存性は今清水および渡辺<sup>(37)</sup>により既に報告された結果に一致するが、 $d$  のそれは本研究によって始めて明らかになった。

式(2-1)および(2-2)を用いて算出した転位位置における真の溶解量変化をFig.2-6に示した。転位線に垂直な横方向への溶解量  $H$  は $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度とともに大きく減少した(Fig.(a))に対し、転位線に沿う溶解量  $D$  は中間濃度( $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ )で最大となった(Fig.(b))。ところで、Fig.2-5(a)に示した  $S$  の値が  $D$  の値の  $1/3 - 1/4$  であり、転位位置の溶解現象を考えるうえで基地表面の溶解量が無視できないことは明らかである。

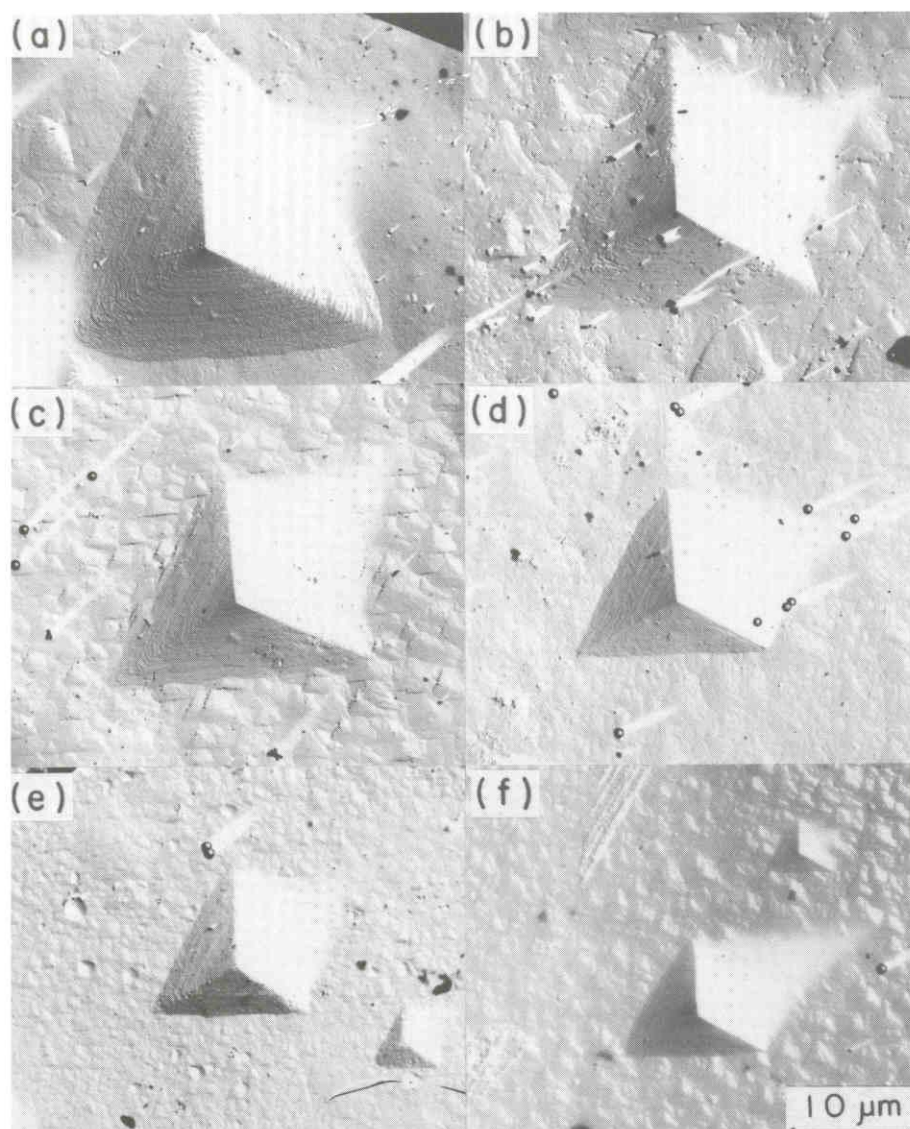


Fig.2-4 Electron micrographs of dark etch pits formed on the (111) surface of as-grown Cu crystal after etching in Young's solution for 10 s at 280 K with a rotation of crystal  $4 \text{ s}^{-1}$ . The compositions of solution were  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$   $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  and  $\text{NH}_4\text{Br}$  (a) 0.2, (b) 0.3, (c) 0.6, (d) 1.0, (e) 1.5 and (d) 2.0  $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ , respectively.

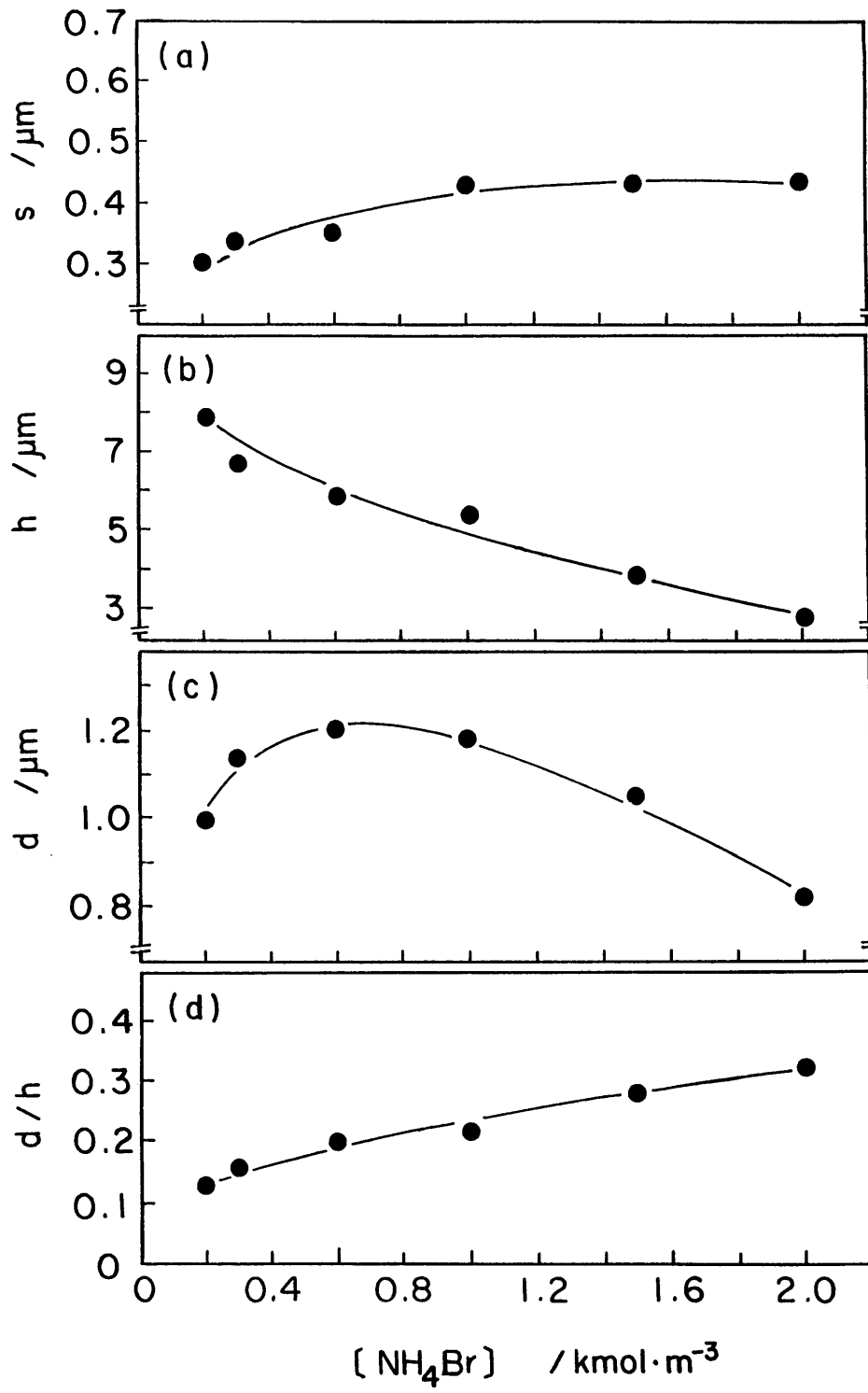


Fig.2-5 Changes in (a) thickness of matrix surface dissolved S, (b) width  $h$ , (c) depth  $d$  and (d) slope  $d/h$  of dark etch pits on the (111) surface of Cu crystal with concentration of  $\text{NH}_4\text{Br}$  in Young's solution. Etching was carried out for 10 s at 280 K with a rotation of crystal  $4 \text{ s}^{-1}$ .



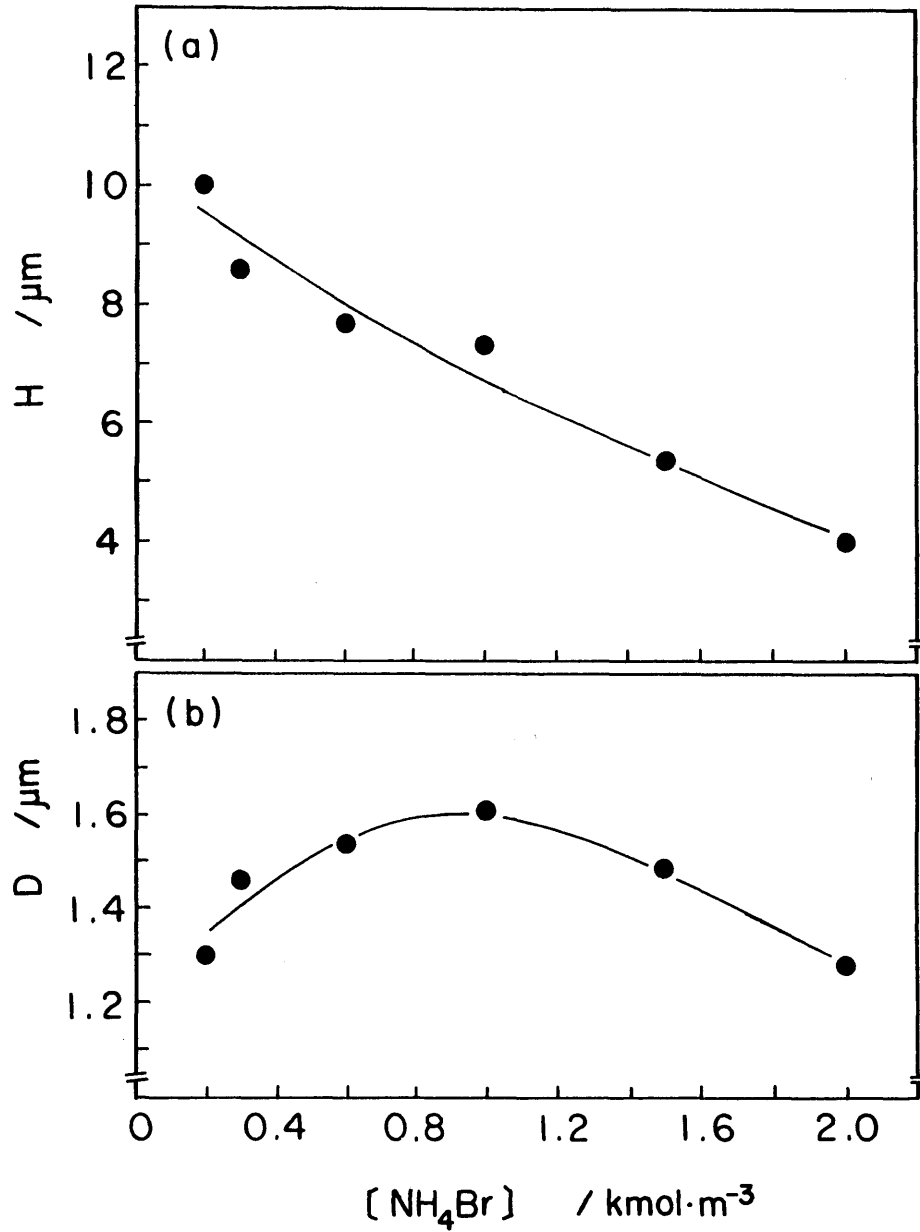


Fig.2-6 Changes in dissolved amounts along (a) lateral and (b) normal directions at a dislocation site on the (111) surface of Cu crystal with concentration of  $\text{NH}_4\text{Br}$  in Young's solution. Etching was carried out for 10 s at 280 K with a rotation of crystal  $4 \text{ s}^{-1}$ .

### 2.3.2 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の影響

Young液成分のうち (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の濃度だけを変えたとき (Table 2-1 参照)の黒ピットの電顕レプリカ写真をFig.2-7に示した。これらの写真から、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>濃度が変化してもピットの差し渡しはあまり変化せず、しかも濃度が低いと(0.5 kmol・m<sup>-3</sup>以下)ピットが幾分丸みを帯びることがわかる。エッチピット寸法を基地表面溶解量 S とともにFig.2-8にまとめて示した。S は(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>濃度とともに増大した。ピットの差し渡し h は約 1 kmol・m<sup>-3</sup>濃度で最大となっているものの、その変化は小さい (Fig.(b))。それに対し、深さ d の変化は顕著で 1 kmol・m<sup>-3</sup>濃度で最大となった。エッチピットの側面傾斜 d/h の変化は小さい。

Fig.2-9には、転位位置における真の溶解量 H および D を示した。H値は (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>濃度に伴って僅かながら増大する傾向を示したが、D値は中間濃度(1.0 kmol・m<sup>-3</sup>)で最大になった。

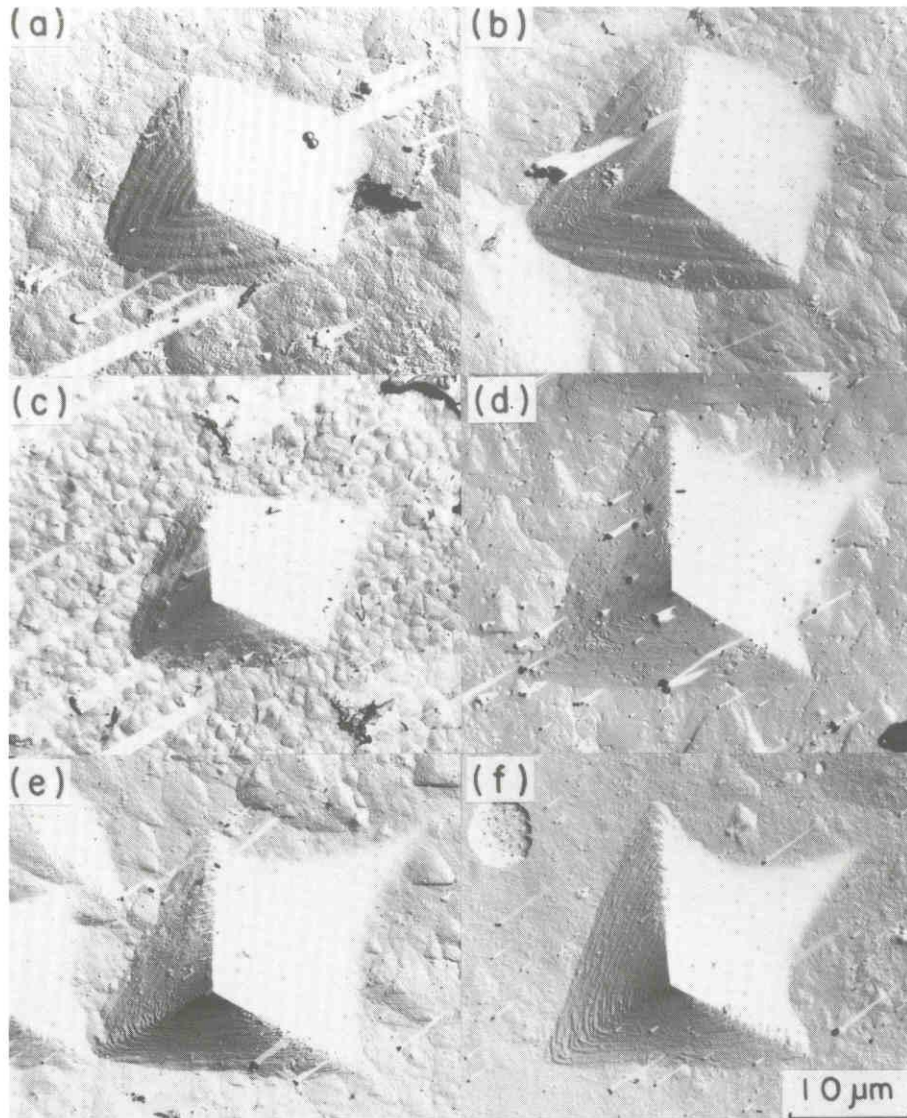


Fig.2-7 Electron micrographs of dark etch pits formed on the (111) surface of as-grown Cu crystal after etching in Young's solution for 10 s at 280 K with a rotation of crystal  $4 \text{ s}^{-1}$ . The compositions of solution were  $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$   $0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (a) 0.4, (b) 0.5, (c) 0.75, (d) 1.0, (e) 1.25 and (f)  $1.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ , respectively.

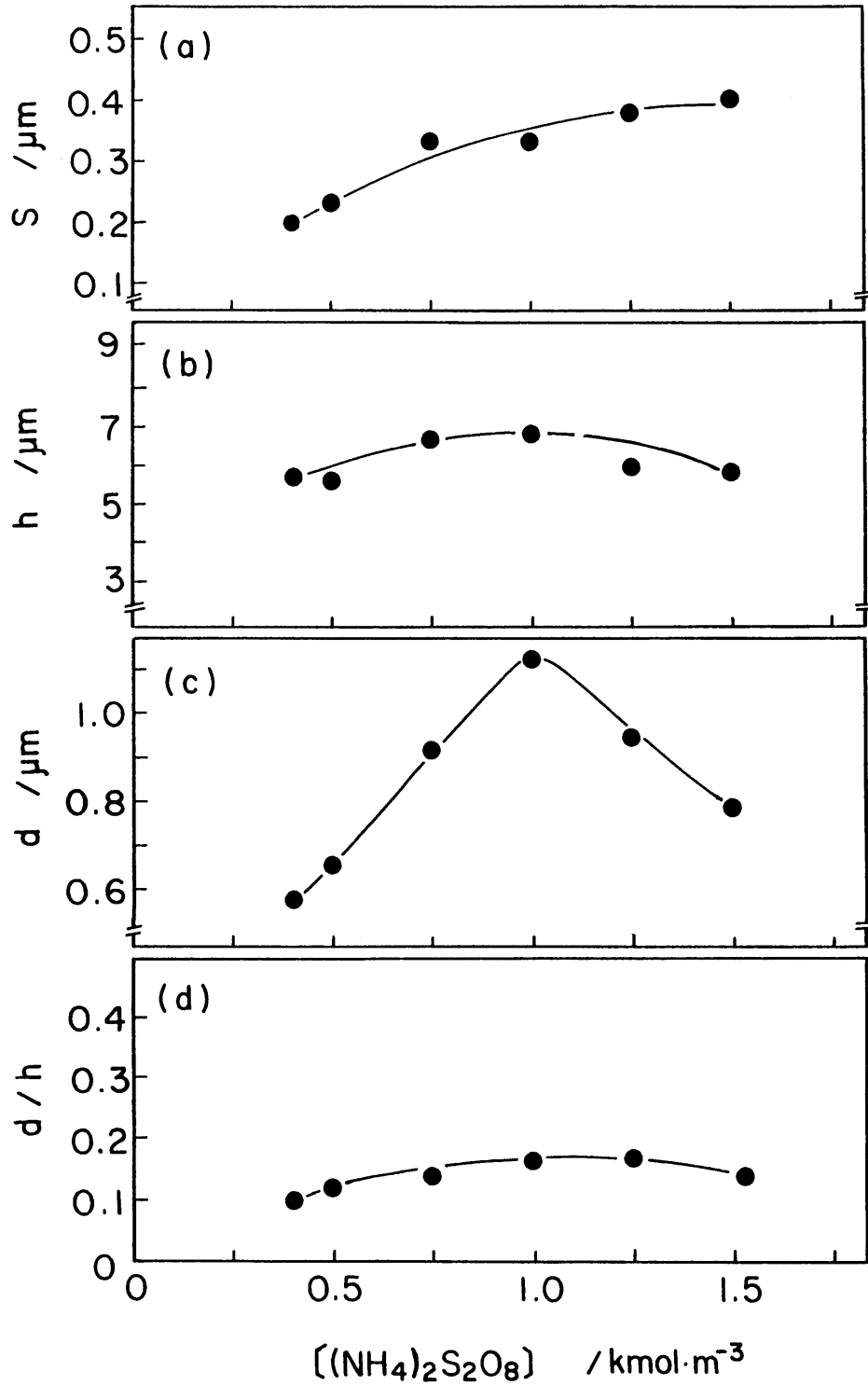


Fig.2-8 Changes in (a) thickness of matrix surface dissolved S, (b) width h, (c) depth d and (d) slope d/h of dark etch pits on the (111) surface of Cu crystal with concentration of  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  in Young's solution. Etching was carried out for 10 s at 280 K with a rotation of crystal  $4 \text{ s}^{-1}$ .

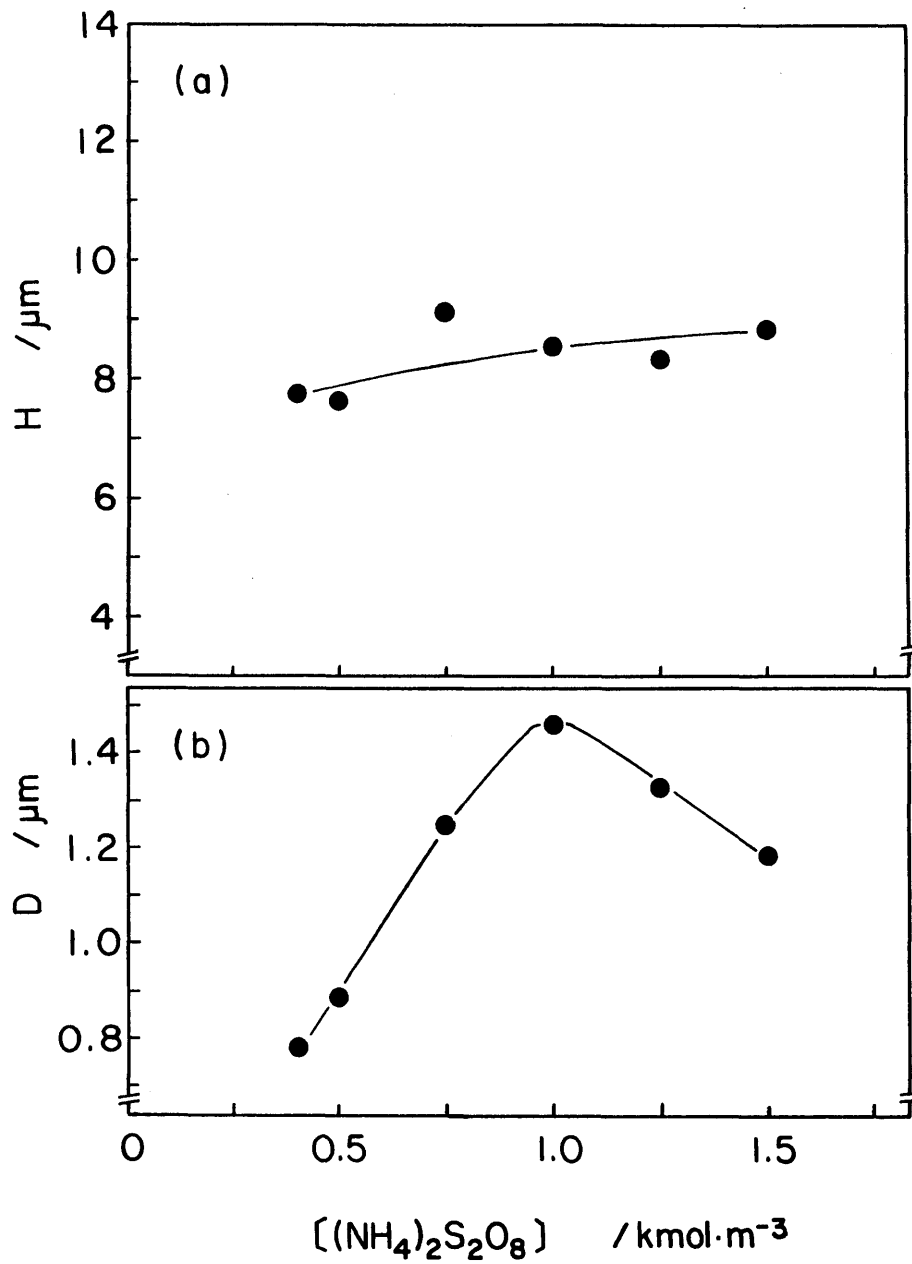


Fig.2-9 Changes in dissolved amounts along (a) lateral and (b) normal directions at a dislocation site on the (111) surface of Cu crystal with concentration of  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  in Young's solution. Etching was carried out for 10 s at 280 K with a rotation of crystal  $4 \text{ s}^{-1}$ .

### 2.3.3 NH<sub>4</sub>OHの影響

Fig.2-10は、NH<sub>4</sub>OH濃度だけが異なるYoung液による(Table 2-1 参照)黒ピットの電顕レプリカ写真である。これらの写真から、NH<sub>4</sub>OH濃度の増加とともにピットの差し渡しが大きくなり、10 kmol・m<sup>-3</sup>の濃度ではかなり丸みを帯びた形となることがわかる。Fig.2-11(a) - (d)には基地表面溶解量 S、ピットの差し渡し h、深さ d および側面傾斜 d/h の値をそれぞれ示した。S は濃度とともに増加して一定に近付いたが、変化の割合は大分少ない。h はNH<sub>4</sub>OH濃度とともに大きく増加し、h の濃度依存性は成分の種類によって全く異なることがわかる。これに対し、d は 5 - 7 kmol・m<sup>-3</sup>の中間濃度で最大となった。したがって、d はいずれの成分濃度に対しても同様の濃度依存性を示すことが知られる。

Fig.2-12は転位位置における真の溶解量 II および D の変化である。D の値は、NH<sub>4</sub>Brおよび(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の濃度を変えた場合と同様にNH<sub>4</sub>OHの中間濃度で最大となった。しかし、II は前2者の場合とは異なり、NH<sub>4</sub>OH濃度とともに著しく増大した。

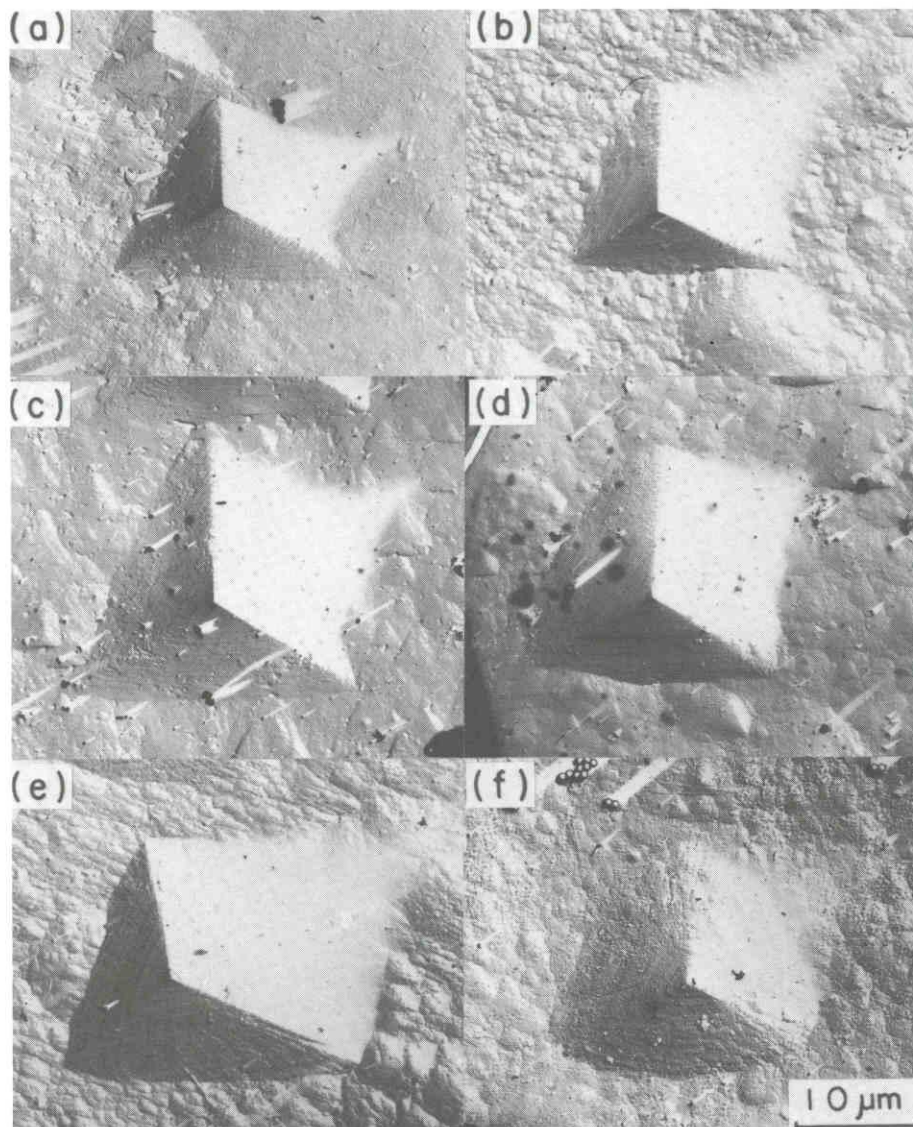


Fig.2-10 Electron micrographs of dark etch pits formed on the (111) surface of as-grown Cu crystal after etching in Young's solution for 10 s at 280 K with a rotation of crystal  $4 \text{ s}^{-1}$ . The compositions of solution were  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$   $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$   $0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  and  $\text{NH}_4\text{OH}$  (a) 4, (b) 5, (c) 6, (d) 7, (e) 8 and (f) 10  $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ , respectively.

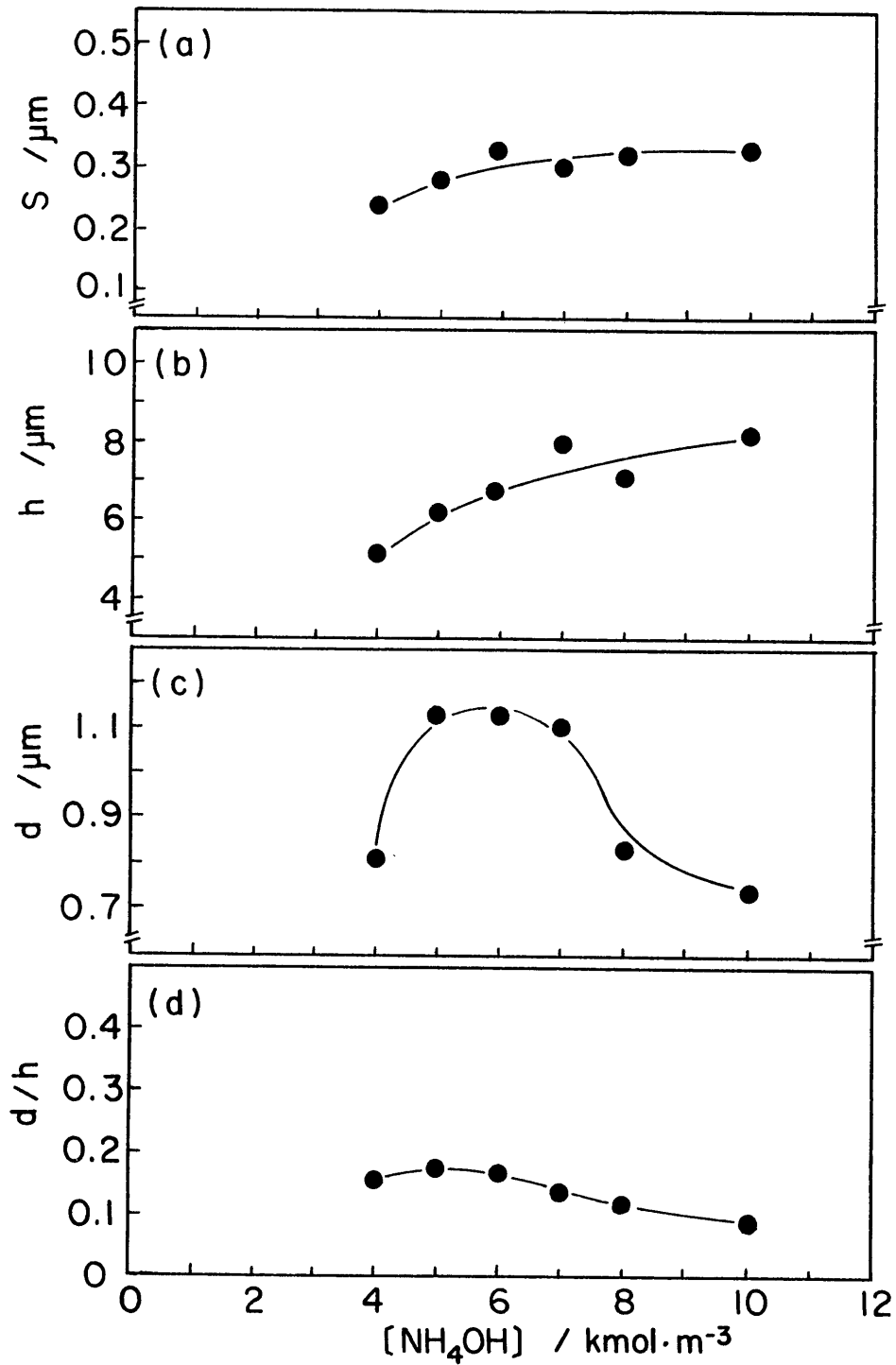


Fig.2-11 Changes in (a) thickness of matrix surface dissolved S, (b) width h, (c) depth d and (d) slope d/h of dark etch pits on the (111) surface of Cu crystal with concentration of NH<sub>4</sub>OH in Young's solution. Etching was carried out for 10 s at 280 K with a rotation of crystal 4 s<sup>-1</sup>.



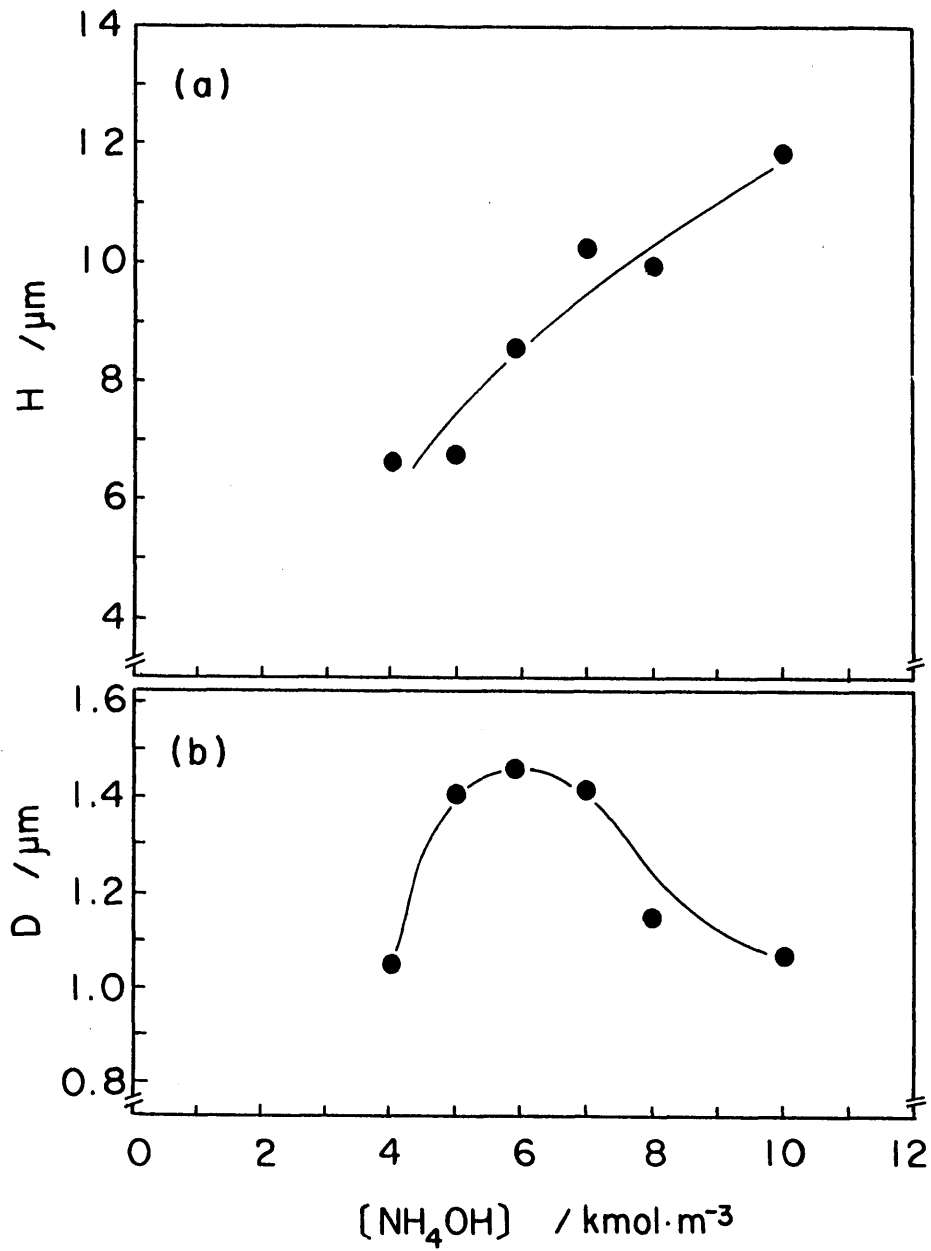


Fig.2-12 Changes in dissolved amounts along (a) lateral and (b) normal directions at a dislocation site on the (111) surface of Cu crystal with concentration of  $\text{NH}_4\text{OH}$  in Young's solution. Etching was carried out for 10 s at 280 K with a rotation of crystal  $4 \text{ s}^{-1}$ .

## 第 4 節 考 察

### 2.4.1 $\text{NH}_4\text{Br}$ の影響

#### A. 溶解量 $H$ (転位線に垂直な水平方向の溶解量)の変化

本実験結果によれば、Young液中の $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度の増加に伴って  $H$  は著しく減少した(Fig.2-6(a) 参照)。 $H$  は $\langle 110 \rangle$ ステップからのCu原子の離脱速度によるステップの移動を反映する量であるから、上記の事実は $\text{NH}_4\text{Br}$ の添加がステップの移動を抑制していることを示す。その抑制作用は、ある化学種がステップに吸着しステップからの原子離脱を遅らせることによるものであり、Young液においてはポイズンとして吸着する化学種には  $\text{Br}^-$ イオンが関与していると考えられている<sup>(34)(37)</sup>。

Bliznakow<sup>(42)</sup>は 結晶成長に及ぼす異種原子の表面吸着の影響について解析している。彼は、結晶の成長を二つの部分、すなわち異種原子が吸着していない表面の成長と吸着している表面の成長に分けて考え、吸着率を考慮に入れた成長速度式を導いた。それはいくつかの成長実験において成立することが確かめられている<sup>(43)(44)</sup>。ここでは、同様の考えに立って、ステップからの原子離脱をポイズンが吸着していないステップ原子の離脱と吸着している原子の離脱に分けて、原子の離脱速度を求める。

いま、 $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度  $c$  のYoung液中で結晶を溶解したとしよう。このとき、ポイズンが吸着していないステップ原子の結晶・溶液界面近傍の自由エネルギーはFig.2-13(a)のようであると考えることができる。ここで、 $\Delta g(c)$  はCu原子がステップにあるときと溶液中にあるときの化学ポテンシャル差  $g_s - g_c$  であり、溶解に対して  $\Delta g(c) < 0$  の値をもち $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度  $c$  の関数である。また、 $\Delta H$  はCu原子がステップから溶液中に遷移するときの活性化エネルギーである。そうすると、Cu原子の振動数が  $\nu$  であるとき、結晶  $\rightarrow$  溶液の原子遷移頻度は

$$f_{cs} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2-3)$$

によって与えられる。また、溶液  $\rightarrow$  結晶の原子遷移頻度は

$$f_{sc} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta H + |\Delta g(c)|}{kT}\right) \quad (2-4)$$

である。したがって結晶  $\rightarrow$  溶液の正味の原子遷移頻度は

$$f = f_{cs} - f_{sc} \quad (2-5)$$

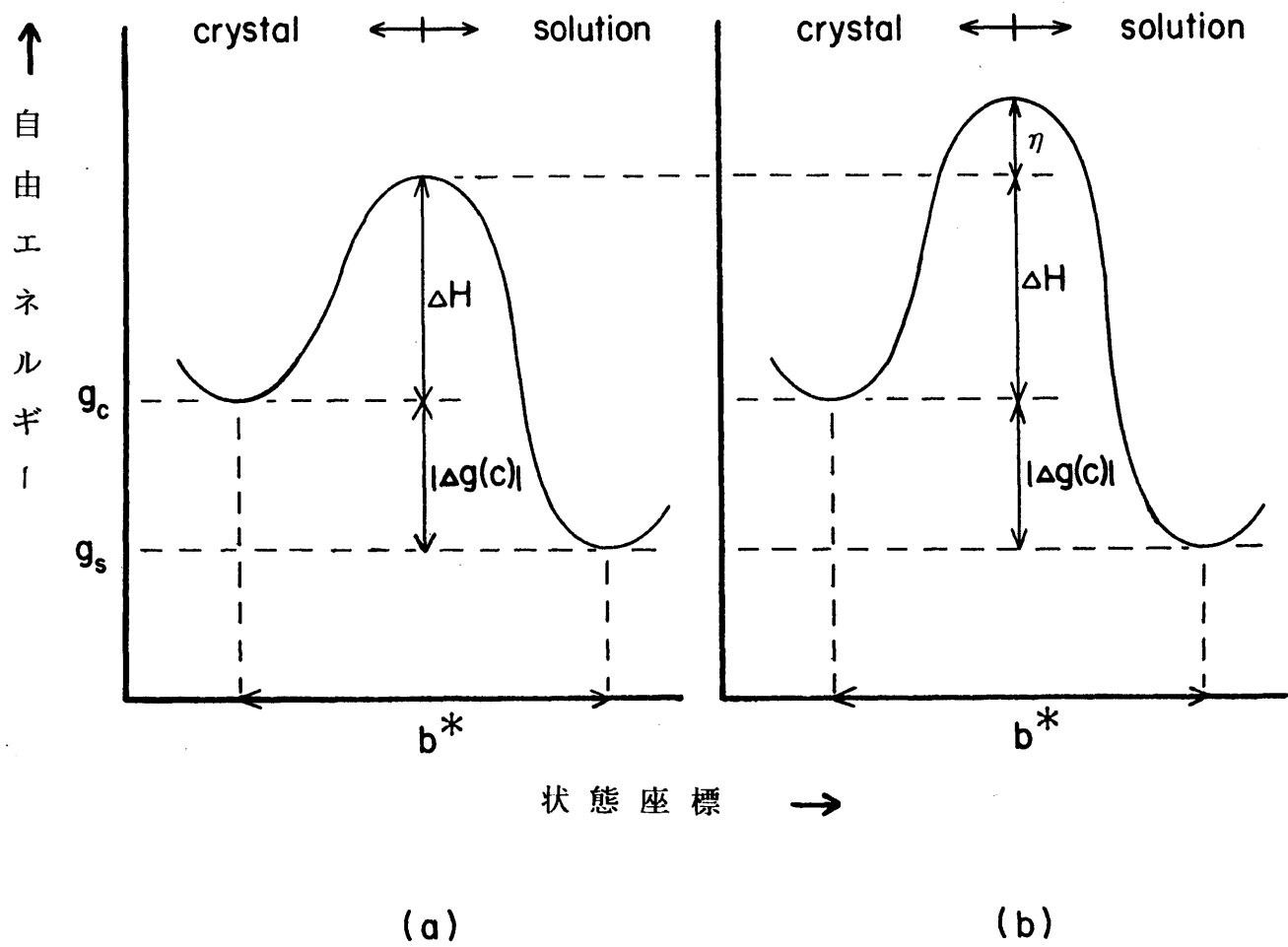


Fig.2-13 Free energy of an atom near the crystal(step)-solution interface.  
 (a) poison-free and (b) poison-adsorbed states.

である。この遷移によって原子はステップの厚さ(1原子間隔)  $b^*$  に相当する距離だけ移動するから、ステップからの原子の離脱速度は

$$v_{h_0} = f \cdot b^* \quad (2-6)$$

によって与えられる。式(2-3) - (2-6)より

$$v_{h_0} = b^* \nu \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{|\Delta g(c)|}{kT}\right) \right\} \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2-7)$$

を得る。

つぎに、上記と同じ  $\text{NH}_4\text{Br}$  濃度  $c$  を含む溶液中においてポイズンが吸着しているステップ原子の溶解について考える。このときの  $\text{Cu}$  原子の結晶・溶液界面近傍の自由エネルギーは、Fig.2-13(b)のように、吸着ポイズンによる溶解抵抗のために、結晶から溶液への原子遷移のための活性化エネルギーが、ポイズンが吸着していないとき(Fig.2-13(a))よりも  $\eta$  だけ高いと仮定する。そうすると、このときの原子の離脱速度  $v_{h_\infty}$  は、前と同様にして

$$v_{h_\infty} = b^* \nu \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{|\Delta g(c)|}{kT}\right) \right\} \exp\left(-\frac{\Delta H + \eta}{kT}\right) \quad (2-8)$$

によって与えられる。

ここで、単位面積あたりのポイズンの吸着率を  $\theta_1$  とする。このとき、ポイズンが吸着しているステップおよび吸着していないステップの割合はそれぞれ  $\theta_1$  および  $1 - \theta_1$  であるから、吸着率  $\theta_1$  における原子の離脱速度は

$$v_h = (1 - \theta_1)v_{h_0} + \theta_1 v_{h_\infty} \quad (2-9)$$

によって表すことができる。 $v_{h_0}$  および  $v_{h_\infty}$  に対してそれぞれ式(2-7)および(2-8)を代入して整理すると  $v_h$  の一般式として

$$v_h = b^* \left[ 1 - \theta_1 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\eta}{kT}\right) \right\} \right] \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{|\Delta g(c)|}{kT}\right) \right\} \times \nu \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2-10)$$

が得られ、さらに

$$\chi = 1 - \exp\left(-\frac{|\Delta g(c)|}{kT}\right) \quad (2-11)$$

の関係を用いると、 $v_h$  の一般式として

$$v_h = b^* \chi \nu \left[ 1 - \theta_1 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\eta}{kT}\right) \right\} \right] \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2-12)$$

を得る。

一方, Schaarwächter<sup>(33)</sup>が提示した転位線に垂直な横方向への溶解速度は式(1-39)(1.2.6 参照)であり, それに含まれるポイズン吸着によるステップの移動し易さを表す係数  $k^*$  を

$$k^* = 1 - \theta_1 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\eta}{kT}\right) \right\} \quad (2-13)$$

とおくと, 式(2-12)と(1-39)は完全に一致することがわかる。式(2-12)において,  $b^*$ ,  $\nu$ ,  $\eta$ ,  $\Delta H$  は定数である。また,  $\chi$  は  $|\Delta g(c)|$  の値に依存し(式(2-11)), Young液が理想溶液であると仮定し, その中の初期Cu濃度を  $c_0$ , 飽和濃度を  $c_s(c)$  とすると  $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度  $c$  の溶液の場合の化学ポテンシャル差は

$$\Delta g(c) = g_s - g_c = g_s - g_s^0 = kT \ln\left(\frac{c_0}{c_s(c)}\right) \quad (2-14)$$

によって与えられる。ここで,  $g_s$  および  $g_c$  は溶液中での原子の化学ポテンシャルおよび結晶(ステップ)での化学ポテンシャルであり(Fig.2-13 参照), また  $g_s^0$  は結晶と熱平衡状態にある飽和溶液中の化学ポテンシャルであって,  $g_s^0 = g_c$  である。本実験においては  $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度によらず  $c_s(c) \gg c_0$  であるので,  $\chi = 1$  である。したがって, ステップからの原子の離脱速度の  $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度依存性を決定する因子は  $\theta_1$  である。

ここで, ステップへのポイズンの吸着に対してLangmuirの等温吸着式が成り立つとすると, 吸着率  $\theta_1$  は

$$\theta_1 = \frac{A_1 c_1}{1 + A_1 c_1 + A_2 c_2 + A_3 c_3 + \dots} \quad (2-15)$$

で与えられる<sup>(45)</sup>。ただし,  $c_1$  は溶液中のポイズン濃度であり,

$$A_1 = K_1 \exp\left(\frac{\Delta H_1}{kT}\right),$$

$K_1$  は定数,  $\Delta H_1$  はポイズンの吸着熱である。また,  $c_i$  ( $i = 2, 3, \dots$ )はポイズン以外の吸着化学種の溶液中の濃度,

$$A_i = K_i \exp\left(\frac{\Delta H_i}{kT}\right),$$

$K_i$  は定数,  $\Delta H_i$  は各化学種の吸着熱である。Young液において, ポイズン吸着に関与するのは一部の  $\text{NH}_4\text{Br}$ 分子が



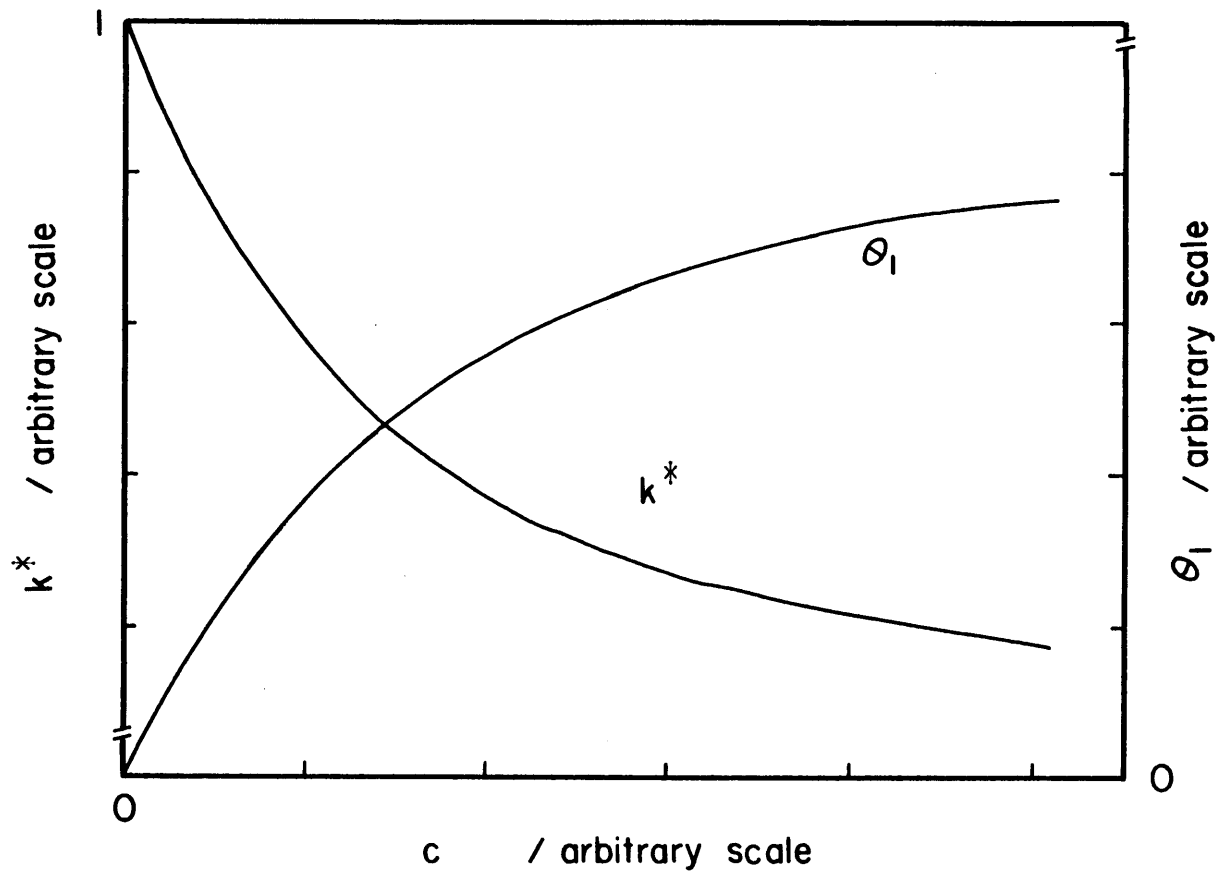


Fig.2-14 Schematic representation of changes in  $\theta_1$  and  $k^*$ .

のように解離することによって生じた $\text{Br}^-$ である。この解離 $\text{Br}^-$ 濃度  $c_1$  はYoung液中の $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度  $c$  に比例すると仮定される。式(2-15)を(2-13)に代入して

$$k^* = 1 - \frac{A_1 c_1}{1 + A_1 c_1 + A_2 c_2 + A_3 c_3 + \dots} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\eta}{kT}\right) \right\} \quad (2-17)$$

となる。ここで、ポイズン以外の吸着項  $A_2 c_2 + A_3 c_3 + \dots$  は一定であるので  $\theta_1$  (式(2-15))はFig.2-14に示すように $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度  $c$ 、したがって  $c_1$  の増加とともに増大し、逆に  $k^*$  は減少してステップからの原子の離脱速度を小さくする。すなわち、 $H$  の減少はポイズン量の増加による溶解抑制効果によると考えられる。

### B. 溶解量 $D$ (転位線に沿う方向の溶解量)の変化

転位線に沿う溶解量  $D$  は $\text{NH}_4\text{Br}$ の中間濃度で最大となった(Fig.2-6(b) 参照)。  $D$  は結晶表面の転位の出現点における溶解核の形成速度を反映する量である。1.2.6で述べたように、溶解核の半径が転位芯の半径よりも小さいときの核形成はSchaarwächter<sup>(31)(33)</sup>ならびに Hoek等<sup>(32)</sup>の理論によって取り扱われるが、後者においては臨界核の大きさ、核形成エネルギーなどを表す式を解析的に得ることはできない。この2つの理論における根本的な差異は転位芯部の歪エネルギーに対する近似関数形にあり、そのため細部において多少違う結論が得られている。しかし、本研究のように溶解速度を支配する因子を定性的に特定しようとする議論に対しては、両者で同じ結論が得られるはずである。以下では、簡単のために $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度依存の速度をSchaarwächterの理論を拡張して導き、考察する。

結晶表面の転位の出現点に臨界の大きさの2次元核が形成される確率を  $X_1$ 、その溶解核の縁からさらに1個の原子が離脱する頻度を  $X_2$  とすると、安定な溶解核の形成頻度  $\dot{n}_d$  は両者の積で与えられる<sup>(46)</sup>。転位位置における2次元臨界核の形成エネルギーを  $\Delta G_d^*(c)$  とすると

$$X_1 = \exp\left(-\frac{\Delta G_d^*(c)}{kT}\right) \quad (2-18)$$

である。一方、 $X_2$  はポイズン吸着のないステップ原子の離脱頻度に等しいとして、式(2-5)の  $f$  を用いて

$$X_2 = \nu \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{|\Delta g(c)|}{kT}\right) \right\} \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2-19)$$

である。したがって、単位時間に2次元核が形成される頻度は

$$\dot{n}_d = X_1 \cdot X_2$$

$$= \nu \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{|\Delta g(c)|}{kT}\right) \right\} \exp\left(-\frac{\Delta Gd^*(c) + \Delta H}{kT}\right) \quad (2-20)$$

によって表される。溶解核の形成によって1原子高さ  $a$  の距離だけピットは深くなるので、転位線に沿う溶解速度は

$$v_d = a \cdot \dot{n}_d \quad (2-21)$$

であり、式(2-20)および(2-21)から  $v_d$  の一般式

$$v_d = a\nu \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{|\Delta g(c)|}{kT}\right) \right\} \exp\left(-\frac{\Delta Gd^*(c) + \Delta H}{kT}\right) \quad (2-22)$$

が得られる。この式において  $a$ ,  $\nu$  および  $\Delta H$  が定数であり、また  $\chi \sim 1$  とみなされるので  $v_d$  の  $\text{NH}_4\text{Br}$  濃度依存性は  $\Delta Gd^*(c)$  により決定される。ところで、Schaarwächter<sup>(33)</sup>が提示した  $v_d$  式(1-38) (1.2.6 参照)は式(2-22)から不飽和度  $\chi$  を除いたものに相当し、それは2次元臨界核の縁の原子が一旦溶液中に遷移すれば結晶に逆戻りすることはないとして導かれた式であることがわかる。

$\Delta Gd^*(c)$  の  $c$  依存性は次のようになる。1.2.6に記述したように、転位芯のエネルギーが転位からの距離に比例すると仮定して導かれる刃状転位位置での臨界核の形成エネルギーは

$$\Delta Gd^*(c) = \left\{ \gamma(c) - \frac{\alpha \mu b^2}{8\pi^2(1-\sigma)r_0} \right\}^2 \frac{\pi a \Omega}{|\Delta g(c)|} \quad (2-23)$$

によって与えられる<sup>(31)</sup>。式中の表面エネルギー  $\gamma(c)$  は  $\text{NH}_4\text{Br}$  濃度  $c$  に依存し、Gibbsの吸着式とLangmuirの吸着式を組み合わせることによって<sup>(47)</sup>、近似的に

$$\gamma(c) = \gamma_0 + kT\Gamma_m \ln\{(1-\theta_1)(1-\theta_2)(1-\theta_3)\dots\} \quad (2-24)$$

によって与えられる。ここで、 $\gamma_0$  は化学種の吸着がないときの表面エネルギー、 $\Gamma_m$  は全化学種による単位面積あたりの飽和吸着量、 $\theta_1$  は  $\text{Br}^-$  が寄与する吸着率、 $\theta_2$ ,  $\theta_3$ ,  $\dots$  は  $\text{Br}^-$  以外の特定化学種の吸着率であって式(2-15)同様に

$$\theta_2 = \frac{A_2 c_2}{1 + A_1 c_1 + A_2 c_2 + A_3 c_3 + \dots} \quad (2-25)$$

$$\theta_3 = \frac{A_3 c_3}{1 + A_1 c_1 + A_2 c_2 + A_3 c_3 + \dots} \quad (2-26)$$

・  
・

で与えられる。式(2-24)に式(2-15), (2-25)および(2-26)を代入して  $\gamma(c)$  は一般的に



$$\begin{aligned} \gamma(c) = & \gamma_0 + kT\Gamma_m \ln\left\{ \left( 1 - \frac{A_1 c_1}{1 + A_1 c_1 + A_2 c_2 + A_3 c_3 + \dots} \right) \right. \\ & \times \left( 1 - \frac{A_2 c_2}{1 + A_1 c_1 + A_2 c_2 + A_3 c_3 + \dots} \right) \\ & \left. \times \left( 1 - \frac{A_3 c_3}{1 + A_1 c_1 + A_2 c_2 + A_3 c_3 + \dots} \right) \dots \right\} \end{aligned} \quad (2-27)$$

によって与えられる。ここで、 $\text{Br}^-$ 以外の化学種の吸着寄与  $A_2 c_2, A_3 c_3, \dots$  は一定であるので、 $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度  $c$ 、したがって  $c_1$  と  $\gamma(c)$  の関係はFig.2-15に模式的に示すようになり、したがって式(2-23)中の  $\gamma(c) - \alpha \mu b^2 / 8\pi^2 (1 - \sigma) r_0$  は  $c$  の増加とともに最初急速にその後緩やかに減少する。これは  $\Delta G_d^*(c)$  を小さくする。また、 $\Delta G_d^*(c)$  は  $|\Delta g(c)|$  の関数†でもあり、それが  $c$ 濃度とともに減少して  $\Delta G_d^*(c)$  を大きくする効果があると考えると、本実験結果がうまく説明できる。すなわち、Fig.2-15に示したように、減少関数  $\{\gamma(c) - \alpha \mu b^2 / 8\pi^2 (1 - \sigma) r_0\}^2$  と増加関数  $(|\Delta g(c)|)^{-1}$  との積に比例する  $\Delta G_d^*(c)$  は  $c$  の中間濃度で最小値をとることができ、そのとき  $v_d$  (式(2-22))は最大となる。

以上の議論から、溶解量  $D$  が中間濃度において最大を示すのは、転位位置における臨界核の形成エネルギーが中間濃度で最小となるためと推察され、このような現象は核形成論以外の機構によっては説明できないと考えられる。

### C. 溶解量 $S$ (基地表面の溶解量)の変化

基地表面の溶解量  $S$  は $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度の増加とともに幾分増大した(Fig.2-5(a)参照)。

1.2.6 において述べたように、基地表面の溶解は転位の存在しない結晶表面位置に2次元核が均一に形成され、そのステップが横方向に広がると同時に露出表面に核形成がおこるという過程の繰り返しによっておこると考えられる(Fig.1-4 参照)。この機構による溶解速度  $v_s$  はJohnson-Mehlの相変態模型の2次元問題に対する応用として取り扱うことができ、溶解核の均一形成頻度  $\dot{n}(c)$  および溶解核のステップの移動速度  $v_h$  の関数として式(1-42)により与えられる<sup>(33)</sup>。 $\dot{n}(c)$  は転位位置における溶解核に対するとほぼ同様にして導かれ、

---

†  $\exp(-\Delta G_d^*(c)/kT)$  に含まれる  $|\Delta g(c)|$  の  $v_d$  に対する寄与は大きいので無視できない。

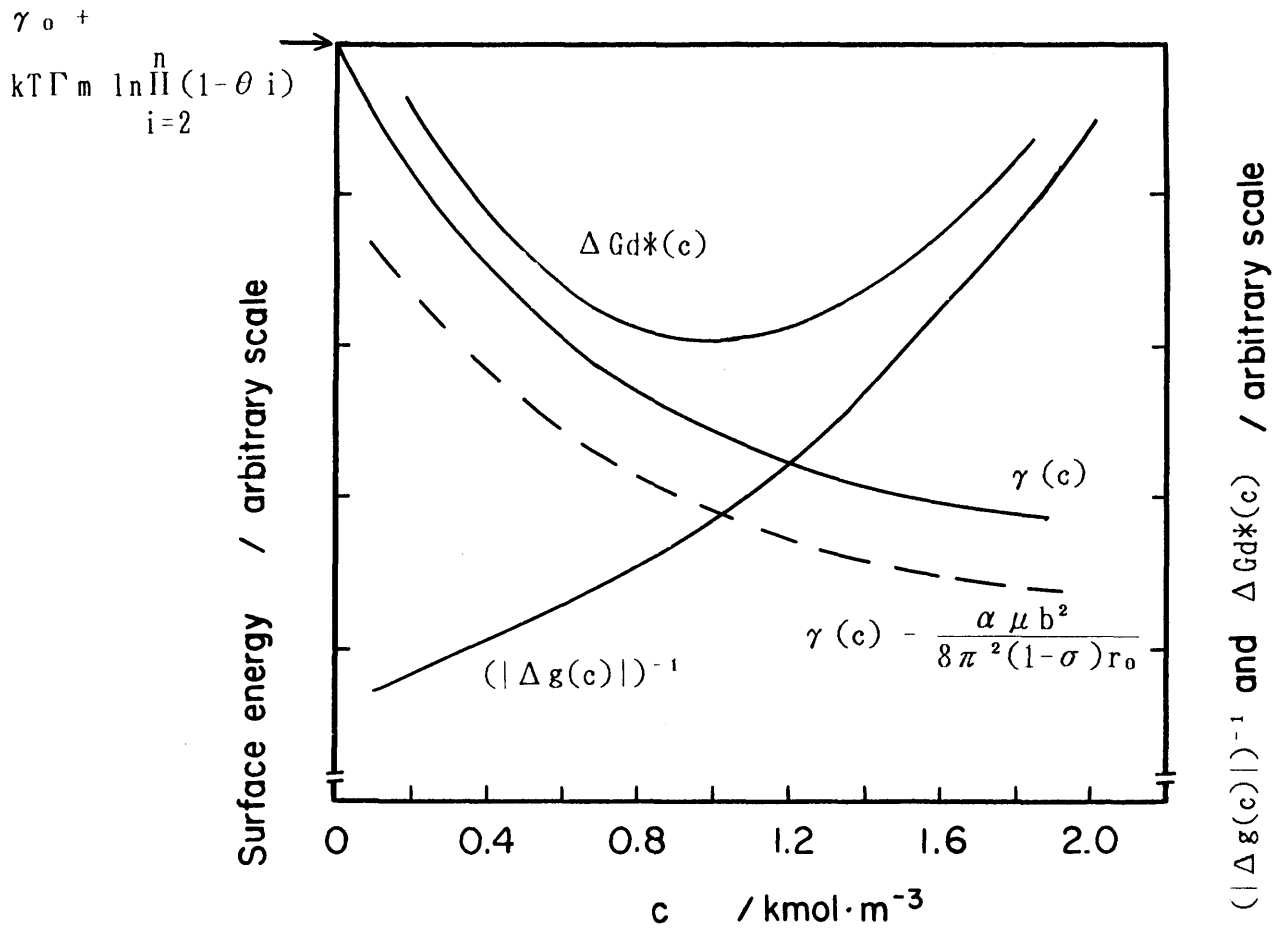


Fig.2-15 Schematic representation of changes in  $\gamma(c)$ ,  $\gamma(c) - \frac{\alpha \mu b^2}{8\pi(1-\sigma)r_0}$ ,  $(|\Delta g(c)|)^{-1}$  and  $\Delta Gd^*(c)$  with concentration of  $\text{NH}_4\text{Br}$   $c$  in Young's solution.

$$\dot{n}(c) = \frac{\nu}{bb^*} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{|\Delta g(c)|}{kT}\right) \right\} \exp\left(-\frac{\Delta Gs^*(c) + \Delta H}{kT}\right) \quad (2-28)$$

ただし、 $\Delta Gs^*(c)$  は基地表面における臨界核の形成エネルギーである。また、 $v_h$  はさきに示した式(2-10)によって与えられるから、これらを式(1-42)に代入して

$$\begin{aligned} v_s &\sim a\nu \left(\frac{b^*}{b}\right)^{1/3} \left[ 1 - \theta_1 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\eta}{kT}\right) \right\} \right]^{2/3} \\ &\quad \times \left\{ 1 - \frac{|\Delta g(c)|}{kT} \right\} \exp\left(-\frac{\Delta Gs^*(c) + 3\Delta H}{kT}\right) \\ &= a\nu \left(\frac{b^*}{b}\right)^{1/3} \left[ 1 - \theta_1 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\eta}{kT}\right) \right\} \right]^{2/3} \\ &\quad \times \chi \exp\left(-\frac{\Delta Gs^*(c) + 3\Delta H}{3kT}\right) \end{aligned} \quad (2-29)$$

を得る。この式において  $a$ ,  $\nu$ ,  $b^*$ ,  $b$ ,  $\eta$ ,  $\Delta H$  は定数、また  $\chi \sim 1$  であり、 $v_s$  の  $NH_4Br$  濃度依存性は  $\theta_1$  および  $\Delta Gs^*(c)$  によってきまる。

さきに示したように(2.4.1.A 参照),  $\theta_1$  が関与する  $k^*$  値(式(2-13))は  $NH_4Br$  濃度  $c$  の増加とともに減少し、これは  $v_s$  を小さくする。

また、 $\Delta Gs^*(c)$  はすでに示したように(式(1-24))

$$\Delta Gs^*(c) = \frac{\pi a \Omega \gamma(c)^2}{|\Delta g(c)|}$$

である。このうち  $\gamma(c)$  (式(2-27)およびFig.2-15)は  $c$  の増加とともに減少して  $\Delta Gs^*(c)$  を小さくするが、 $\Delta Gd^*(c)$  の減少率に対する寄与と比較すると、 $\Delta Gs^*(c)$  に対する寄与の方が大きいことは明らかである。このため、 $c$  の増加に伴う  $|\Delta g(c)|$  の減少効果は  $\gamma$  の減少による効果を下回り、 $\Delta Gs^*(c)$  は単調に減少したものと考えられる。このとき  $v_s$  は増大するが、 $k^*$  による  $v_s$  の減少効果を打ち消して、基地溶解量  $S$  は僅かながら増大したと理解される。

## 2.4.2 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の影響

### A. 溶解量 II の変化

Fig.2-9(a)に示したように、溶解量 II は(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>濃度の増加とともに幾分増大した。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>濃度を再び  $c$  で表すと、この現象は2.4.1.A で導き出した  $v_h$  の一般式(2-10)を用いて説明される。この場合には、 $\Delta g(c)$  は(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>濃度が  $c$  のときの化学ポテンシャル差である。式(2-10)において  $b^*$ ,  $\eta$ ,  $\nu$ ,  $\Delta H$  は定数であり、 $\chi \sim 1$  とみなされる。したがって、 $v_h$  の (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>濃度依存性を支配する因子は  $\theta_1$  だけである。

$\theta_1$  は溶液が NH<sub>4</sub>Brを一定濃度(0.3 kmol · m<sup>-3</sup>)含むことによるステップへのポイズンの吸着率であり、式(2-15)で与えられる。この式のBr<sup>-</sup>が寄与する項  $A_1c_1$  は一定であるに対し、その他の化学種の吸着による項のうち  $A_2c_2$  のみが (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>濃度の増大とともに大きくなるので、 $\theta_1$  は(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>濃度とともに小さくなる。これは  $v_h$  を大きくする効果をもつ。

したがって、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>濃度の増加に伴う溶解量 II の増大にはポイズン吸着率の低下が関与している。ただ、その II の変化量は小さいのでこの効果はそれほど大きくないことが結論される。

### B. 溶解量 D の変化

溶解量 D は、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>濃度を変えたときにもNH<sub>4</sub>Br濃度を変えたときと同じように中間濃度で最大となった(Fig.2-9(b) 参照)。転位線に沿う溶解速度  $v_d$  は式(2-22)によって与えられ、前述と同様に濃度変数は  $\Delta Gd^*(c)$  だけである。

転位位置に生じる臨界核の形成エネルギー  $\Delta Gd^*(c)$  は式(2-23)で与えられる。この式に含まれる表面エネルギー  $\gamma(c)$  は式(2-27)により表される。ここで、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>濃度  $c$  が変化するとき、その解離によって生ずる特定イオンの吸着が寄与する項  $A_2c_2$  のみが増加する。したがって、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>濃度  $c$  の増加とともに  $\gamma(c)$  は減少して、 $\Delta Gd^*(c)$  は減少する。それに対して、 $|\Delta g(c)|$  が  $c$  の増加とともに減少すると考えると、そのとき  $\Delta Gd^*(c)$  は増大して、NH<sub>4</sub>Br濃度を変えたときと同じように(2.4.1.B 参照)  $\Delta Gd^*(c)$  は  $c$  の中間濃度で最小となる。このように、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>濃度が増加した場合に D が中間濃度で最大となる理由は、そのときの転位位置における臨界核の形成エネルギーが最小になるためと考えられ

る。

### C. 溶解量 $S$ の変化

Young液中の $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度  $c$  の増加は 基地表面の溶解量  $S$  の増大をもたらした(Fig.2-8(a) 参照)。速度論によると、このような変化は次のように説明される。

基地表面の溶解速度  $v_s$  は、さきに示したように(2.4.1.C 参照)式(2-29)で与えられる。この式において前述と同様に、 $\theta_1$  および  $\Delta G_s^*(c)$  のみが $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度に依存する。

上述したように(2.4.2.A 参照)、 $c$  の増加とともに  $\theta_1$  は減少する。また、基地表面に生じる臨界核の形成エネルギー  $\Delta G_s^*(c)$  を表す式(1-24)において  $\gamma(c)$  は減少して(2.4.2.B 参照)  $\Delta G_s^*(c)$  を小さくするに対し、 $|\Delta g(c)|$  も減少すると考えるとこれは  $\Delta G_s^*(c)$  を大きくする。ただ、2.4.1.Cで述べたように  $\gamma(c)$  の寄与が  $|\Delta g(c)|$  のそれを上回って、 $\Delta G_s^*(c)$  は小さくなる。

このように、いずれの因子も  $v_s$  を増加させるように作用するので、基地表面の溶解量は $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度の増加とともに増すと考えられる。

### 2. 4. 3 NH<sub>4</sub>OHの影響

#### A. 溶解量 H の変化

Young液中のNH<sub>4</sub>OH濃度を  $c$  とすると、溶解量 H は  $c$  の増加とともに増大した (Fig.2-12(a) 参照)。このような変化はFig.2-9(a)に示した(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の濃度変化に伴う H の変化に似ており、2.4.2.Aで行った議論がそのままここでも適用できる。

すなわち、ステップからの原子離脱速度  $v_h$  を与える式(2-10)において NH<sub>4</sub>OH濃度依存性は  $\theta_1$  によって決定される。このポイズンの吸着率  $\theta_1$  は式(2-15)で与えられ、NH<sub>4</sub>OH濃度が増すと  $A_3c_3$  のみが増大する結果として  $\theta_1$  は小さくなる。このため溶解量 H はNH<sub>4</sub>OH濃度の増加とともに大きくなったと考えることができる。

#### B. 溶解量 D の変化

Young液中のNH<sub>4</sub>OH濃度を  $4 - 10 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  の範囲で変えたときの溶解量 D の変化は他の2つの成分濃度をそれぞれ変えた場合と同様であり、中間濃度で最大となった (Fig.2-12(b) 参照)。

$v_d$  (式(2-22))のNH<sub>4</sub>OH濃度  $c$  依存をきめる因子は  $\Delta Gd^*(c)$  のみである。

さきに示したように、式(2-23)で与えられる  $\Delta Gd^*(c)$  は表面エネルギー  $\gamma(c)$  および化学ポテンシャル差  $\Delta g(c)$  の関数である。NH<sub>4</sub>OHの解離によって生ずるイオン濃度  $c_3$  が増すと、式(2-27)から知られるように  $\gamma(c)$  は減少する。それに対し、 $|\Delta g(c)|$  が  $c_3$  の増加とともに小さくなると考えると、 $\Delta Gd^*(c)$  は  $c$  の中間濃度で最小値をとりうる。

#### C. 溶解量 S の変化

Young液中のNH<sub>4</sub>OH濃度  $c$  が増加するにつれて基地表面の溶解量 S は幾分増大した (Fig.2-11(a) 参照)。2.4.3.AおよびBで述べたように、NH<sub>4</sub>OH濃度が増しても  $\chi \sim 1$  とみなすことができるが、ポイズンの吸着率  $\theta_1$ 、表面エネルギー  $\gamma(c)$  および化学ポテンシャル差  $|\Delta g(c)|$  はいずれも小さくなる。ただ、 $\gamma(c)$  の寄与が  $|\Delta g(c)|$  のそれを上回って、 $\Delta Gs^*(c)$  は小さくなると考えられる (2.4.1.C 参照)。これら  $\theta_1$  および  $\Delta Gs^*(c)$  の変化はいずれも  $v_s$  を大きくする。

基地の溶解量 S の変化はこうして説明され、したがって(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>成分の場合と同様である。

#### 2.4.4 光学顕微鏡的エッチピットの形成条件

ここでは、先に述べた2.3の結果および2.4の考察に基づいて、転位ピットの形成条件を総括的に論じる。

Schaarwächter<sup>(33)</sup>によって指摘されたように、転位ピットが形成されるための第1条件は  $v_d > v_s$  (式(1-43)) であり、また形成されたピットが光学顕微鏡によって観察されるに必要な第2条件は  $v_d/v_h > \psi^* = 0.1$  (式(1-44)) である。

まず、本章で導いた速度式(2-22)および(2-29)を第1の条件式(1-43)に代入し、さらに式(1-24)および(1-33)を使って整理すると、 $k^* < 1$  および  $b^* \sim b$  に対して

$$|\Delta g(c)| > \frac{3\pi a\Omega \gamma(c)^2}{2kT \ln k^*} \left( p - \frac{1}{3} \right) \quad (2-30)$$

が得られ、Fig.2-16のように横軸に  $p$ 、縦軸に  $|\Delta g(c)|$  をとると、横軸上の  $p = 1/3$  を通って傾きが  $3\pi a\Omega \gamma(c)^2/2kT \ln k^*$  の直線(破線および実線で示した)よりも上の領域がピット形成可能範囲である。

つぎに、式(2-10)および(2-22)を第2の条件式(1-44)に代入し、上同様に整理すると  $a \sim b^*$  に対し

$$|\Delta g(c)| > \frac{\pi a\Omega \gamma(c)^2}{kT \ln(k^*\psi^*)} p \quad (2-31)$$

となる。これは、ピットの側面傾斜が臨界値  $\psi^*$  よりも大きい条件であり、光学顕微鏡によりピットが観察されるためには  $\psi^* = 0.1$ <sup>(8)</sup> である。この範囲は、Fig.2-16に示した原点を通って傾きが  $\pi a\Omega \gamma(c)^2/kT \ln(0.1k^*)$  の直線(一点鎖線および実線で示した)よりも上の領域に相当する。また、2直線は

$$p = \frac{\ln(0.1k^*)}{\ln(0.001k^*)} \quad (2-32)$$

において交差する。

Fig.2-16に上の2つの条件を同時に満足する範囲を斜線をひいて示した。なお、2直線と軸横に囲まれた三角形の範囲は、ピットを形成するがその傾斜は浅くて光学顕微鏡的に識別できない領域である。ところで、式(1-26)および(1-34)によって与えられるように、刃状転位位置における  $p$  値 ( $p_{\text{edge}}$ ) はらせん転位位置における  $p$  値 ( $p_{\text{screw}}$ ) よりも小さい。したがって、それぞれの転位位置に観察可能なエッチピットを形成する臨界の化学ポテンシャル差を  $\Delta g^*_{\text{edge}}$  および  $\Delta g^*_{\text{screw}}$

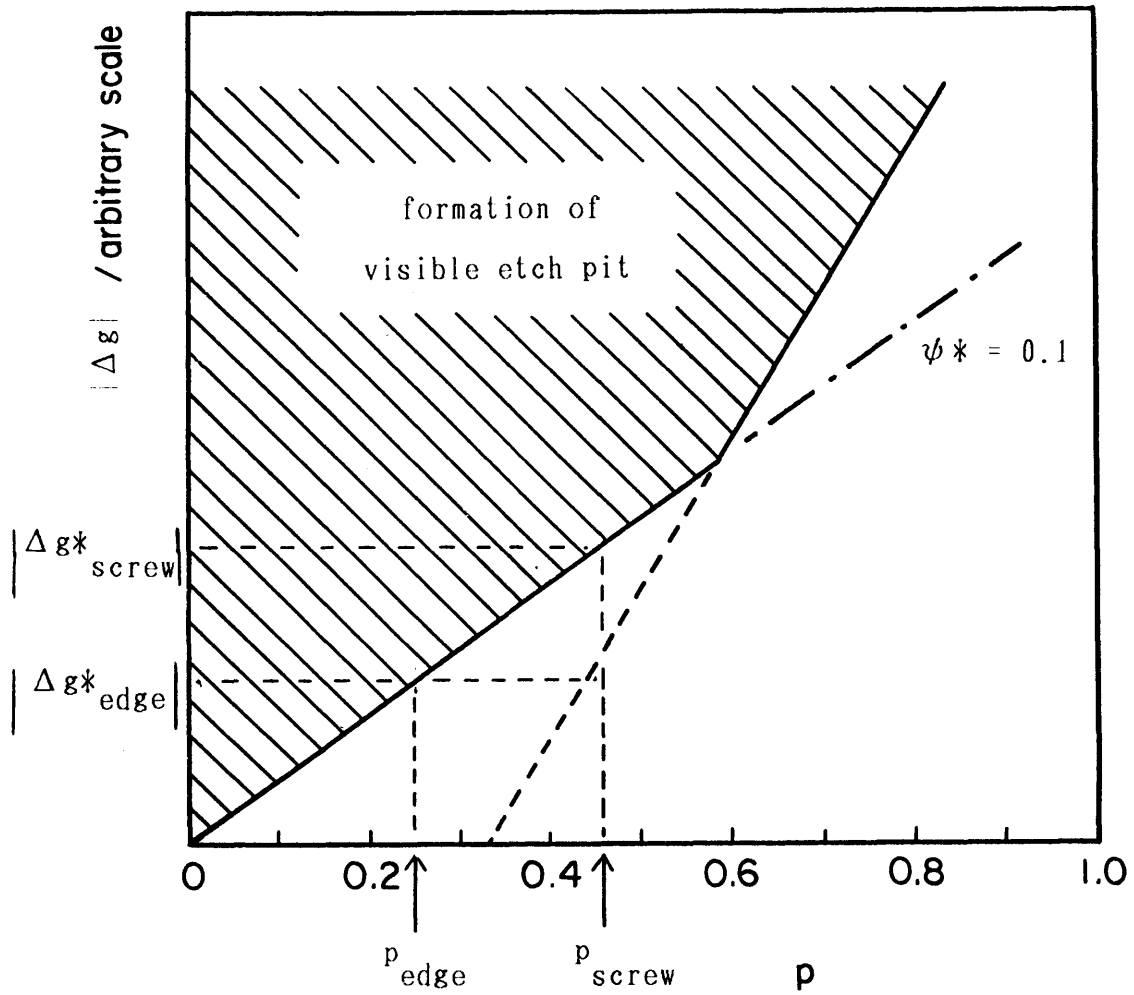


Fig.2-16 Conditions for the formation of etch pit after Eqs.(2-30) and (2-31).



とすると

$$|\Delta g^*_{\text{edge}}| < |\Delta g^*_{\text{screw}}| \quad (2-33)$$

である(Fig.2-16 参照)。もし実際の  $\Delta g(c)$  が両者の化学ポテンシャル差の中間値をとるときには、刃状転位位置に形成されるピットは観察できるが、らせん転位位置のそれは観察できないことになる。Young液腐食においてらせん転位位置にピットが形成されないのは、このような理由によると考えられる。また、 $|\Delta g(c)|$  が  $|\Delta g^*(c)_{\text{screw}}|$  よりも大きい腐食条件の下では両転位位置で観察可能なピットが形成される。ただ、 $p_{\text{edge}} < p_{\text{screw}}$  であるから、刃状転位位置における溶解核の形成速度はらせん転位位置のそれよりも速くなり(式(1-33)および(1-38) 参照)、前者において生じるピットの側面傾斜は後者のそれよりも深くなるはずである。ところが、Cu結晶(111)面を丸川液<sup>(40)</sup>によって腐食すると、それとは逆にらせん転位位置に側面傾斜の深い黒ピット、刃状転位位置には傾斜の浅い白ピットが生じる。このような現象は核形成論によってはうまく説明できない。とくにらせん転位位置溶解においては、1.2.5で述べた溶解らせん機構のような別の溶解機構が働いている可能性があるが、その解明は今後の課題である。

ところで式(2-30)および(2-31)より  $k^*$  および  $\gamma(c)$  が小さい程 Fig.2-19に示した直線の勾配が緩くなり、観察可能なピットが形成できる  $p$ の範囲は広くなる。2.4.1 - 2.4.3 で述べたように、Young液成分のうち $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度の増加は  $k^*$  を小さくすると同時に  $|\Delta g(c)|$  を小さくするに対し、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ および $\text{NH}_4\text{OH}$ 濃度の増加は  $k^*$  を大きくし、 $|\Delta g(c)|$  を小さくする。したがって、これら成分濃度の組み合わせがエッチピット形成のために重要であることがわかる。例えば、新たな転位腐食液を開発する際には、溶解抑制剤、酸化剤それの場合により錯塩化剤の濃度を適当に選んで各因子の大きさをFig.2-19に示したエッチピット形成条件に適合するようにすればよい。

## 第 5 節 結 言

本章では、Cu(99.998%)結晶(111)面の転位位置溶解に対するYoung液を構成する成分( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ )の影響を調べた。そのために、各成分濃度を様々に変えた液を用いて試料を溶解し(腐食温度 280 K, 試料回転数  $4 \text{ s}^{-1}$ , 腐食時間 10 s), 刃状転位位置に生じた黒ピットの3次元寸法(差し渡し  $h$  および深さ  $d$ )を電顕レプリカ法により、そして基地表面の溶解量  $S$  を2光束干渉計により調べた。得られた結果は次の通りである。

(1) Young液の各成分濃度の増加に対し、 $S$  は幾分増大した。

(2)  $h$  は $\text{NH}_4\text{OH}$ および $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度の増加に対しそれぞれ増大および減少した。しかし、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度が変化してもあまり変わらなかった。

(3)  $d$  は各成分の中間濃度で最大となった。

(4) 基地表面の溶解量を考慮して求めた転位線に垂直な水平方向への真の溶解量  $H$  は $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度の増加に対して大きく減少した。一方、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度の増加に対しては僅かに増大、そして $\text{NH}_4\text{OH}$ 濃度に対しては大きく増大した。転位線に沿う方向の真の溶解量  $D$  は各成分の中間濃度で最大となった。

以上の結果は次のように説明される。まず、 $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度の増加に伴う  $H$  の減少はステップ位置へのポイズン吸着率の増加によってもたらされた。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ および $\text{NH}_4\text{OH}$ 濃度の増加に伴う  $H$  の増大はポイズン吸着率の低下によると考えられる。それに対して  $D$  が各成分の中間濃度で最大となるのは、それらの濃度の増加が増して表面エネルギーが低下する一方で化学ポテンシャル差の絶対値が減少して、転位位置における臨界核の形成エネルギーが中間濃度で最小になるためと推察される。 $S$  が各成分濃度とともに増大するのは、表面エネルギーの低下の効果が化学ポテンシャル差の変化による寄与を上回り、基地における臨界核の形成エネルギーが小さくなるためと考えられる。

また、観察可能なエッチピットの形成条件を検討して、腐食液成分の組み合わせがエッチピット形成のために重要であることを結論した。

### 第3章 Cu単結晶(111)面のYoung液溶解 に及ぼす試料回転の影響

#### 第1節 緒言

転位腐食において腐食液の攪拌がピットの大きさ(場合により形状)に強く影響することはよく知られている。例えばGilman等<sup>(8)</sup>によれば、LiF単結晶の(100)面を無攪拌状態の腐食液中で溶解して形成されるエッチピットは、はげしく攪拌した液によって生じるピットよりもかなり小さくしかも丸みを帯びる。ところで、エッチピット法を利用する立場からすると、転位とピットとの1対1の対応が最も重要である。攪拌の影響についてあまり調べられていないのはこのような事情が関係していると思われる。しかし、本研究のように転位位置における溶解機構の解明を目的とするような場合には、それについても詳しく調べて速度論的な立場からの検討を加える必要がある。

今清水および渡辺<sup>(37)</sup>はCu結晶(111)面のYoung液溶解における液攪拌の効果を調べている。彼等は液中に浸した攪拌子を種々の一定速度で回転させることによってビーカー内の流れの流速を変えた。その結果、黒ピットの差し渡しは攪拌子の回転数  $R_s$  ( $0 - 7 \text{ s}^{-1}$ ) とともに増大することを明らかにした。それに対し、Ives および Hirth<sup>(16)</sup>はLiF単結晶を転位腐食液中で回転して腐食させ、ある回転速度の範囲で結晶の溶解速度が一定であることを確認している。

本章では、結晶-溶液界面における物質移動についての理論的解析が進んでいる回転円板法<sup>(48)</sup>を用いて、転位腐食に対する試料回転の影響を調べた結果について述べる。

---

† 彼等は腐食液面にリングを浮かべてその回転数  $Re$  を測定しており、その速度は攪拌子の回転数  $R_s$  にほぼ比例して増大した。

## 第 2 節 実験方法

本実験に用いた試料の調整法および装置は 2.2 において述べたと同じである。ただ、この場合には試料を  $280 \pm 0.1$  K の温度に保持した蒸留水に浸し、試料の回転数を 1, 2, 3, 4, 5 および  $6 \text{ s}^{-1}$  の所定速度に保持したのち、そのまま同温度の標準組成の Young 液<sup>(34)</sup> ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$   $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$   $0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) に 10 s 浸漬して転位腐食を施した。腐食後の基地表面の溶解量およびピット寸法の測定法も前述と同様である。

## 第 3 節 実験結果

回転円板法による転位腐食で形成されたエッチピットの大きさには、結晶表面の中心部と周辺部とで違いは認められなかった。Fig.3-1 に試料回転数  $n$  と基地表面溶解量  $S$ 、ならびに黒ピットの差し渡し  $h$ 、深さ  $d$  および側面傾斜  $d/h$  の測定結果を示した。 $S$ 、 $h$  および  $d$  は  $n$  の増加とともに増大し、 $n > 3 \text{ s}^{-1}$  でそれぞれ一定値に近付くことがわかる。一方、 $d/h$  は  $n$  によらずほぼ一定であり、エッチピットの大きさは相似形を保って変化した。今清水および渡辺<sup>(37)</sup>によると、Cu 結晶(111)面の Young 液溶解によって形成された黒ピットの差し渡しは攪拌子の回転数  $R_s$  ( $0 - 7 \text{ s}^{-1}$ ) とともに増大した。しかし、液の表面に浮かべたリングの回転数  $R_e$  は  $R_s$  の約  $1/2$  であるので、もし液の流速をさらに速くすれば本実験結果のようにピットの差し渡しは一定値に近付くと思われる。Fig.3-2(a) および (b) には、転位線に垂直な水平方向の真の溶解量  $H$  および転位線に沿う方向の真の溶解量  $D$  (Fig. 2-2 参照) と回転数  $n$  との関係を示した。これらの値も最初  $n$  の増加とともに増し、 $n > 3 \text{ s}^{-1}$  において一定値に近付いた。

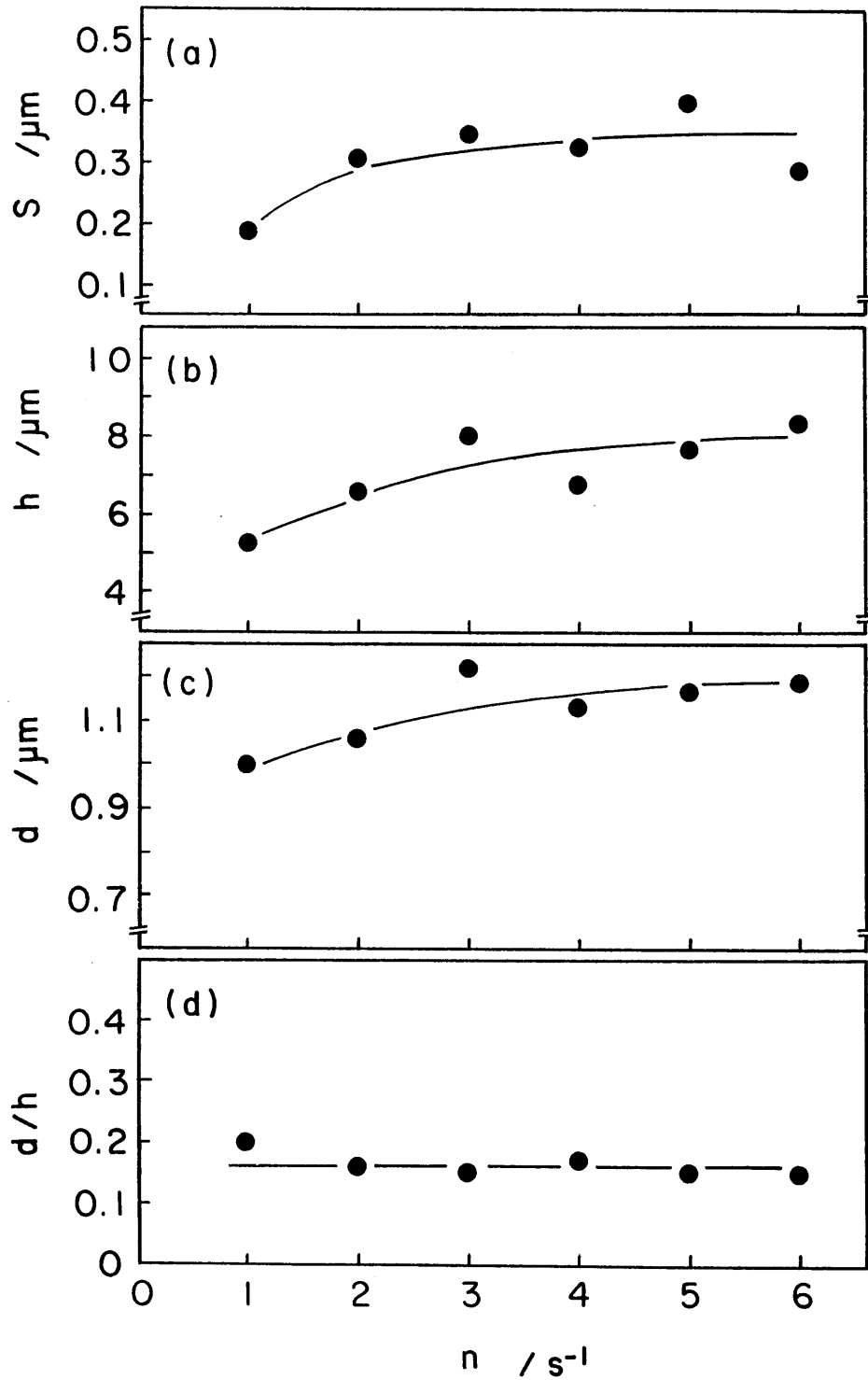


Fig.3-1 Changes in (a) thickness of matrix surface dissolved  $S$ , (b) width  $h$ , (c) depth  $d$  and (d) slope  $d/h$  of dark etch pits on the (111) surface of Cu crystal with a rotation of crystal  $n$ . Etching was carried out for 10 s at 280 K in Young's standard solution.

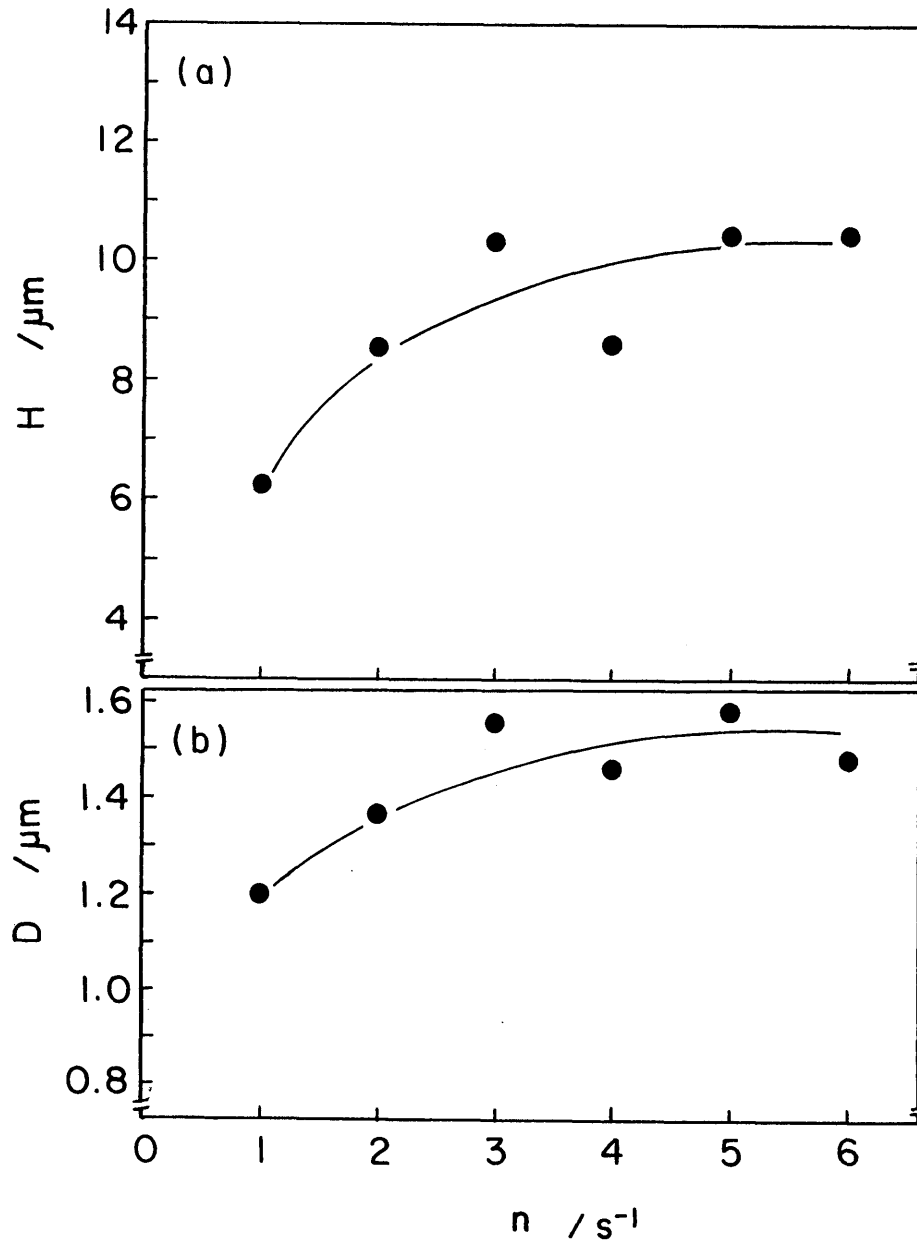


Fig.3-2 Changes in dissolved amounts along (a) lateral and (b) normal directions at a dislocation site on the (111) surface of Cu crystal with a rotation of crystal  $n$ . Etching was carried out for 10 s at 280 K in Young's standard solution.

## 第 4 節 考 察

GregoryおよびRiddiford<sup>(49)</sup>は、回転円板法によって試料を溶解したときに結晶-溶液界面に接する溶液につくられる拡散層の厚さ  $\delta$  は

$$\delta = \left\{ 0.8934 + 0.316 \left( \frac{Ds}{\nu_s} \right)^{0.36} \right\} 1.805 Ds^{1/3} \nu_s^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (3-1)$$

により表されることを示した。Ds は溶液中における溶解種の拡散係数， $\nu_s$  は溶液の動粘性係数， $\omega$  は回転角速度である。

ここで、結晶-溶液界面の溶液中の溶解種の濃度を  $c_0$ ，そこから  $\delta$  以上の位置の溶解種の濃度は一定値  $c_\infty$  ( $< c_0$ ) になっているとすると、結晶表面から溶出した溶解種の定常的な拡散流束は

$$J \sim \frac{(c_0 - c_\infty)Ds}{\delta} \quad (3-2)$$

で与えられる<sup>(49)</sup>。式(3-1)を(3-2)に代入して、

$$J \sim \frac{(c_0 - c_\infty)Ds^{2/3} \nu_s^{-1/6} \omega^{1/2}}{1.805 \left\{ 0.8934 + 0.316 \left( \frac{Ds}{\nu_s} \right)^{0.36} \right\}} \quad (3-3)$$

となる。この式において、Ds と  $\nu_s$  は一定とみなすことができるので  $c_0$  が一定のとき、例えば  $c_0$  が飽和濃度  $c_s$  に等しい場合には、拡散流束は  $\omega^{1/2}$  に比例することになる。そのような場合には拡散量と溶解量は釣り合わなければならないから、溶解量もまた  $\omega^{1/2}$  に比例するはずである。

Fig.3-3に S, H および D と  $\omega^{1/2}$  との関係を示した。これより S, H および D は  $\omega^{1/2}$  に比例しないことがわかる。なお、図の直線は式(3-3)において  $c_0$  が標準Young液(280 K)における飽和濃度  $c_s = 0.98 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  に等しく、 $c_\infty = 0$  として求めた最大流束に見合うCu試料表面の溶解量である。ただし、Ds としては電解質水溶液中での重金属イオンの拡散定数値  $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (298 K)<sup>(50)</sup>、 $\nu_s$  は標準Young液の粘性率を  $1.0 \text{ mPa} \cdot \text{s} \dagger$  (293 K)<sup>(51)</sup>として密度  $1.08 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  (293 K) で割った値  $9.3 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  を用いた。S は転位のない位置の2次元溶解量、D は転位位置の1次元溶解量に相当し、Fig.3-2はそれらがともに溶液中の最大許容拡散量以下であることを示している。いいかえると、溶解は溶液中の拡

---

† 水の値をとった。

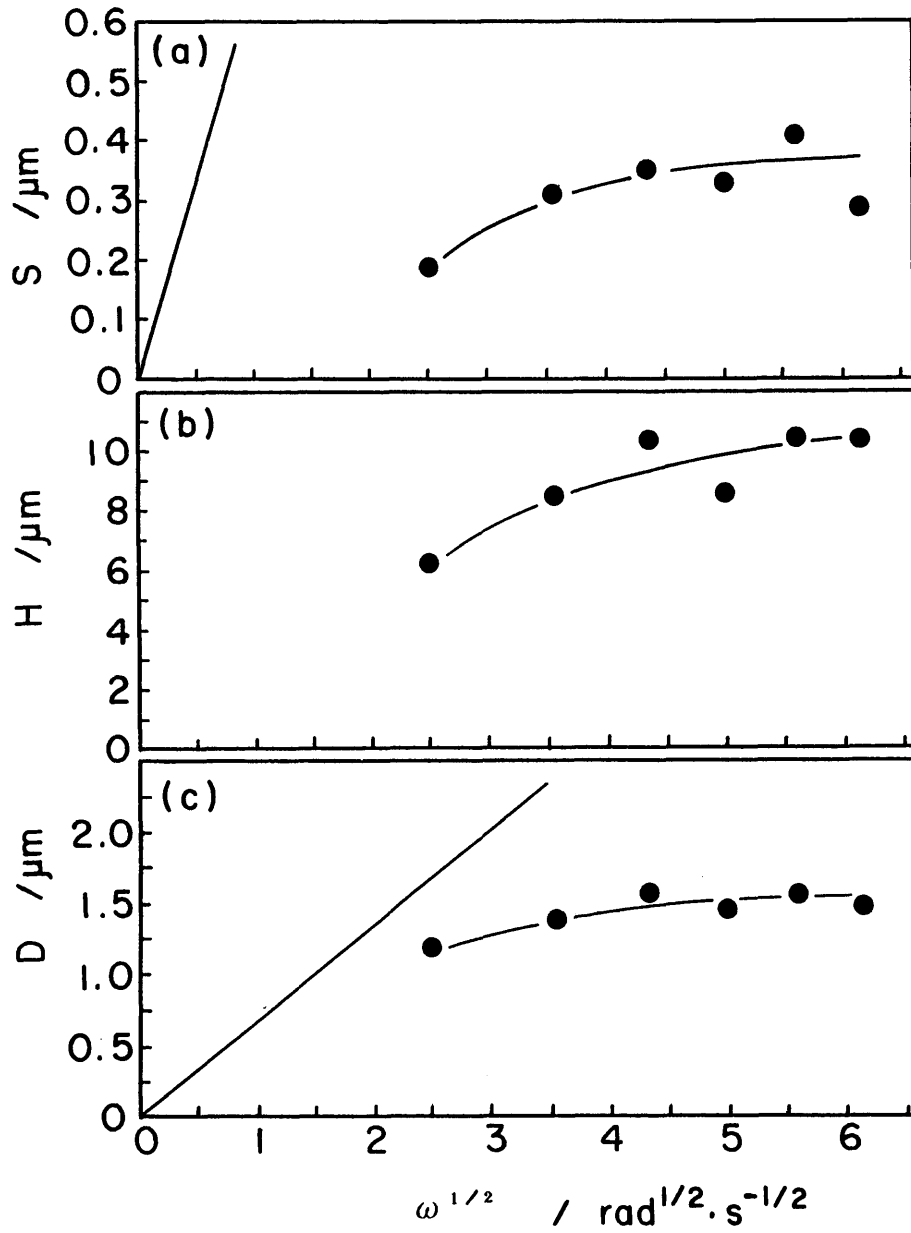


Fig.3-3 Relation of (a) S, (b) H and (c) D to  $\omega^{1/2}$ . Straight lines represent maximum dissolved amount estimated from the equation  $J \sim (c_0 - c_\infty)Ds/\delta$ , where  $c_0$  is assumed to be the saturation concentration of Cu and  $c_\infty$  is to be zero.



散によって律速されているのではなく，結晶側の機構によって支配されていると考えられる。そうすると，実験結果ははじめ界面のCu濃度が試料回転とともに低下し，したがって界面不飽和度を増大させるが，やがて一定に近付くことを示している。しかし，なぜそのようになるかはよくわからない。

## 第 5 節 結 言

標準Young液( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$   $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$   $0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ )による Cu(99.998 %)単結晶(111)面の転位位置溶解に及ぼす試料回転の影響を回転円板法により調べた。腐食温度は 280 K，腐食時間は 10 s，腐食時の試料回転数は  $1 - 6 \text{ s}^{-1}$  とした。なお，刃状転位位置に生じたエッチピット(黒ピット)の3次元寸法は電顕レプリカ法により，そして基地表面の溶解量は2光束干渉計により調べた。その結果，以下のことが明らかになった。

(1) エッチピットの差し渡し  $h$  および深さ  $d$ ，それに基地表面の溶解量  $S$  は  $1 - 3 \text{ s}^{-1}$  の範囲で回転数とともに増大し，それ以上の回転数で一定値に近付いた。

(2) 基地表面の溶解を考慮して求めた転位線に垂直な水平方向の溶解量  $H$  および転位線に沿う方向の溶解量  $D$  も， $h$ ， $d$  および  $S$  と同様の回転速度依存性を示した。

(3) 試料の回転角速度の1/2乗と  $S$ ， $H$ ， $D$  の間には直線関係が認められず，また  $S$  および  $D$  の値は結晶-溶液界面を通過して溶け出す最大拡散量から推定される溶解量を下回ることが明らかになった。

以上から，界面における溶解Cuの濃度はその飽和濃度よりも小さく，しかも試料の回転速度とともに変化することが結論された。

## 第4章 Cu単結晶(111)面のYoung液溶解 における溶解時間および温度依存性†

### 第1節 緒言

転位位置溶解の様相を理解するには腐食液成分や液攪拌の影響を知ると同時に、溶解時間および温度依存性についても調べる必要がある。しかし、腐食液成分の影響を研究した報告例に較べると、それ以外の影響についての報告は極めて少ない。

IvesおよびHirth<sup>(16)</sup>は、LiF結晶(100)面を微量の $\text{Fe}^{3+}$ イオンを含む水溶液を用いて種々の時間(300 - 1500 s (5 - 25 min))腐食し、形成したエッチピットの差し渡しを測定した。腐食温度は 274, 305 および 324 K である。その結果、差し渡しは腐食時間とともに直線的に増大したが、直線の多くは原点を通らなかった。直線の勾配から求まる差し渡しの増加速度は腐食温度が高い程大きかった。同じようなエッチピットの差し渡しの時間変化は、JasperおよびSchaarwächter<sup>(36)</sup>によるCu結晶(111)面の定電位溶解実験‡において観察されている。さらに今清水および渡辺<sup>(52)</sup>は彼等と同様の実験を行って、エッチピットの深さについても同じ時間依存性を確認している。Rozhanskii等<sup>(19)</sup>ならびにToporovおよびUdalov<sup>(26)</sup>はそれぞれNaClおよびKBr結晶の(100)面に形成されるエッチピットの差し渡しあるいは深さの増加速度を測定しているが、時間依存性については詳しい記述を行っていない。ただ、ToporovおよびUdalov<sup>(26)</sup>によると、それらの速度は溶解温度(293 - 353 K)の増加に伴って指数関数的に増大した。しかし、いずれの研究においても同時におこる表面層の溶解量を見逃しているため、転位位置における真の溶解量を得ているとは言い難い。

本章では、Cu単結晶の(111)面を標準組成のYoung液を用いて種々の時間腐食し、

---

† 本章で述べる結果の一部については、日本金属学会誌, 47(1983), 820; Trans. JIM, 25(1984), 797. に発表した。

‡ 電解液の組成は  $\text{NaCl } 5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} + \text{NaBr } 0.25 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} + \text{CuCl } 10^{-4} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  であり、溶解時の過電圧は 120 mV である。

黒ピットの差し渡しと深さ，および基地表面の溶解量を測定することにより転位位置における真の溶解速度を求めた。また，腐食温度を変えて同様の実験を行い，転位位置溶解の温度依存性についての知見を得た。

## 第 2 節 実験方法

実験に用いた試料の作製法は2.2で述べたとほぼ同じである。ただ，この場合には(111)表面の一部に細いテープを貼りつけ，恒温槽によって所定の温度(270, 275, 280, 285 および 290 K)に保持した蒸留水(実験温度 270 K においては 10% CH<sub>3</sub>OH 水溶液)に 約120 s (2 min)浸したのち，すばやく同温度に保持した標準 Young液<sup>(34)</sup>((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 1 kmol・m<sup>-3</sup>, NH<sub>4</sub>OH 6 kmol・m<sup>-3</sup>, NH<sub>4</sub>Br 0.3 kmol・m<sup>-3</sup>)に入れた。そして，所定時間 5, 10, 15, 20 および 25 s 腐食した。

テープを貼り付けた部分(未溶解部)と腐食面との境界に生じた段差 S (Fig.2-2 参照)を 2 光束干渉計および多重干渉計により段差に沿って 0.5 mm 間隔で 10箇所についてそれぞれ 3 回の腐食実験ごとに測定した。刃状転位に対応する黒ピットの寸法測定は前と同様に行い，真の溶解量(式(2-1)および(2-2))を求めて，その時間依存性から各温度における溶解速度を算出した。

---

† 本実験では試料を静止腐食したので，丸穴をあけたテープ(Fig.2-1(a) 参照)を使わないで，作製の容易な細いテープを用いた。

‡ 回転円板法では長時間の転位腐食で形成されるエッチピットは大きすぎて電顕レプリカ法による測定ができなくなるため，ここでは静止腐食した。

### 第 3 節 実験結果

Cu結晶(111)面を標準Young液(270-290 K)によって 5 - 25 s 腐食したときの基地表面溶解量  $S$ , ならびに黒ピットの差し渡し  $h$  および深さ  $d$  ならびに側面傾斜  $d/h$  の測定結果をFig.4-1(a) - (d)に示した。これより,  $S$ ,  $h$  および  $d$  の値はいずれの腐食温度においても腐食の初期段階で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,

$$S = \dot{S}t + S_0 \quad (4-1)$$

$$h = \dot{h}t + h_0 \quad (4-2)$$

$$d = \dot{d}t + d_0 \quad (4-3)$$

によって与えられることがわかる。ここで,  $\dot{S}$ ,  $\dot{h}$  および  $\dot{d}$  はそれぞれ  $S$ ,  $h$  および  $d$  の増加速度であり,  $S_0$ ,  $h_0$  および  $d_0$  は定数である。各腐食温度での  $\dot{S}$ ,  $\dot{h}$  および  $\dot{d}$  の値をTable 4-1に示した。また, ピットの側面傾斜  $d/h$  は式(4-2)および(4-3)より

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

ただし,

$$t_h = \frac{h_0}{\dot{h}}, \quad t_d = \frac{d_0}{\dot{d}} \quad (4-5)$$

であり<sup>(52)</sup>,  $t$  が大きくなるにしたがって  $(t_h - t_d)/(t + t_h)$  の値は小さくなり,  $d/h$  は  $\dot{d}/\dot{h}$  に近づく。しかし, Fig.(d)からその変化は小さく, エッチピットは  $t$  の増加とともにほぼ相似形を保って  $h$  と  $d$  を増してゆくことがわかる。図中の点線は  $d/h = 0.175$  の値であり, 側面傾斜の平均的な値を示している。LiF結晶(100)面の $\text{FeF}_3$ 水溶液による腐食では  $d/h$  はピットの中心部程大きく, 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<sup>(16)</sup>。また, 今清水および渡辺<sup>(52)</sup>によるCu結晶(111)面の定電位腐食実験においては  $d/h$  は  $t$  とともに減少して  $\dot{d}/\dot{h}$  値に漸近した。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に一致するが,  $d/h$  の  $t$  依存性については一致しない。

基地表面溶解量を考慮して求めた転位位置における真の溶解量  $H$  および  $D$  と腐

食時間との関係をFig.4-2に示した。これらの値も 5 s 以上では腐食時間  $t$  に比例して増し、

$$H = \dot{H}t + H_0 \quad (4-6)$$

$$D = \dot{D}t + D_0 \quad (4-7)$$

と表せることがわかる。ここで、

$$\dot{H} = \frac{dH}{dt} = v_h \quad (4-8)$$

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt} = v_d \quad (4-9)$$

であり、直線の勾配が転位位置における溶解速度を与える。 $H_0$  および  $D_0$  は定数である。 $\dot{H}$  ( $= v_h$ ) および  $\dot{D}$  ( $= v_d$ ) の値をTable 4-1に示した。

ところで、側面傾斜  $d/h$  が腐食時間によらずほぼ一定で

$$\frac{d}{h} \sim \frac{\dot{d}}{\dot{h}} \quad (4-10)$$

が成り立つとすると、式(2-1), (2-2), (4-1) - (4-3), (4-8) - (4-10)より

$$v_h = (\dot{s} + \dot{d}) \frac{h}{d} \quad (4-11)$$

$$v_d = \dot{s} + \dot{d} \quad (4-12)$$

が得られる。Table 4-1の値を使って式(4-11)および(4-12)より求めた  $v_h$  および  $v_d$  は先に示した  $\dot{H}$  および  $\dot{D}$  の値(Table 4-1)にほぼ一致した。Table 4-1から明らかのように、 $\dot{H} = v_h$  および  $\dot{D} = v_d$  の値はともに  $\dot{h}$  および  $\dot{d}$  の 1.5 - 1.9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解を無視できないことが指摘できる。また、第2章のYoung液成分の影響および第3章の試料回転の影響の実験はいずれも腐食時間は 10 s としたが、それは溶解速度一定の定常溶解の条件で行われたものであることも指摘される。

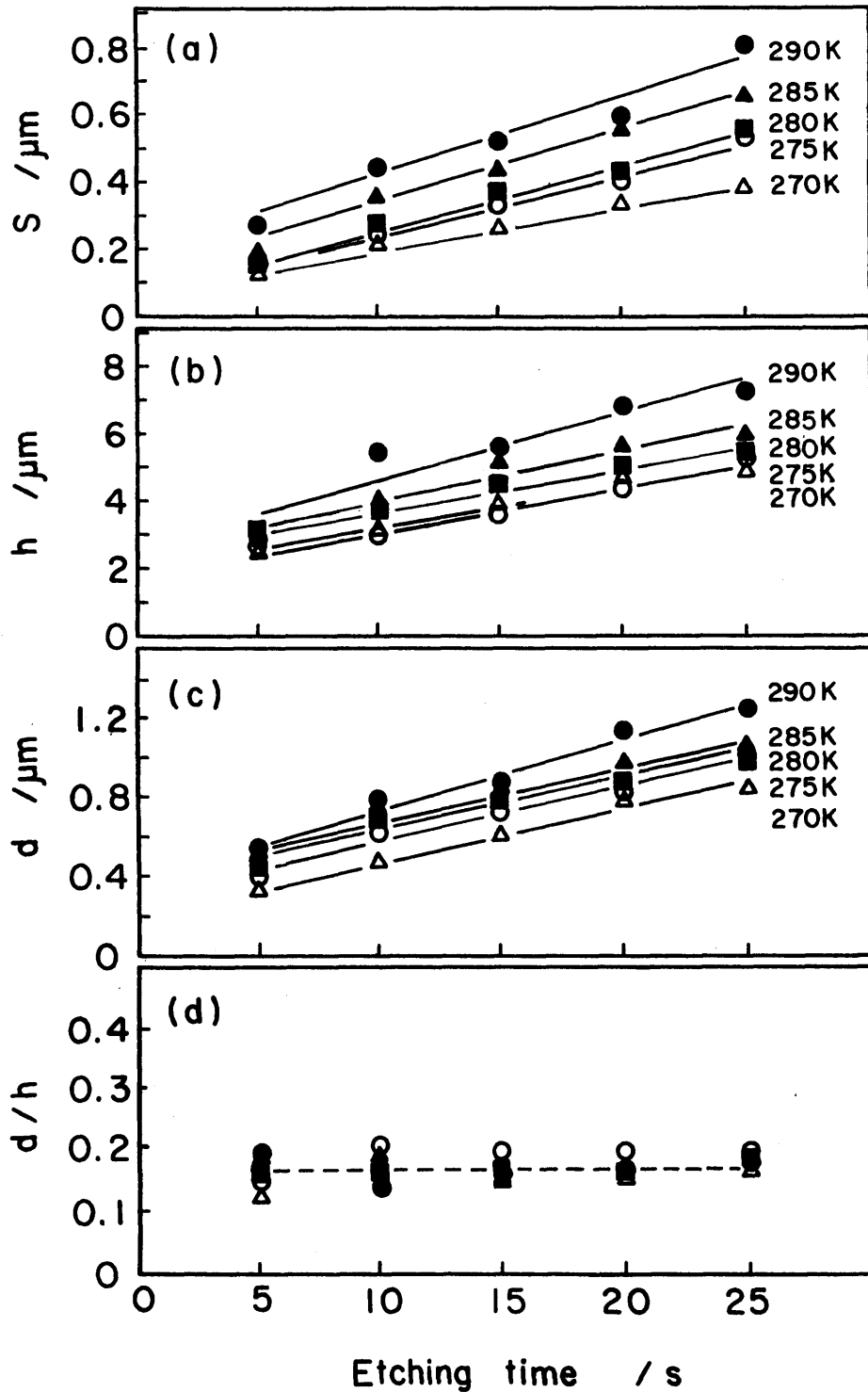


Fig.4-1 Changes in (a) thickness of matrix surface dissolved S, (b) width h, (c) depth d and (d) slope d/h of dark etch pits on the (111) surface of Cu crystal. Etching was carried out for 5 - 25 s at 270 - 290 K without rotation of crystal in Young's standard solution.

Table 4-1 Experimental values of growth rate of etch-pit size  $h$  and  $d$ , dissolution rate of matrix surface  $\dot{S}$  ( $= v_s$ ) and that of dislocation site  $\dot{H}$  ( $= v_h$ ) and  $\dot{D}$  ( $= v_d$ ).

$\frac{T}{K}$	$\frac{\dot{S} (= v_s)}{\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\dot{h}}{\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\dot{d}}{\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\dot{H} (= v_h)}{\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\dot{D} (= v_d)}{\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$
290	0.025	0.20	0.035	0.34	0.060
285	0.023	0.16	0.027	0.30	0.050
280	0.020	0.14	0.027	0.25	0.047
275	0.018	0.13	0.028	0.22	0.046
270	0.014	0.11	0.027	0.16	0.041

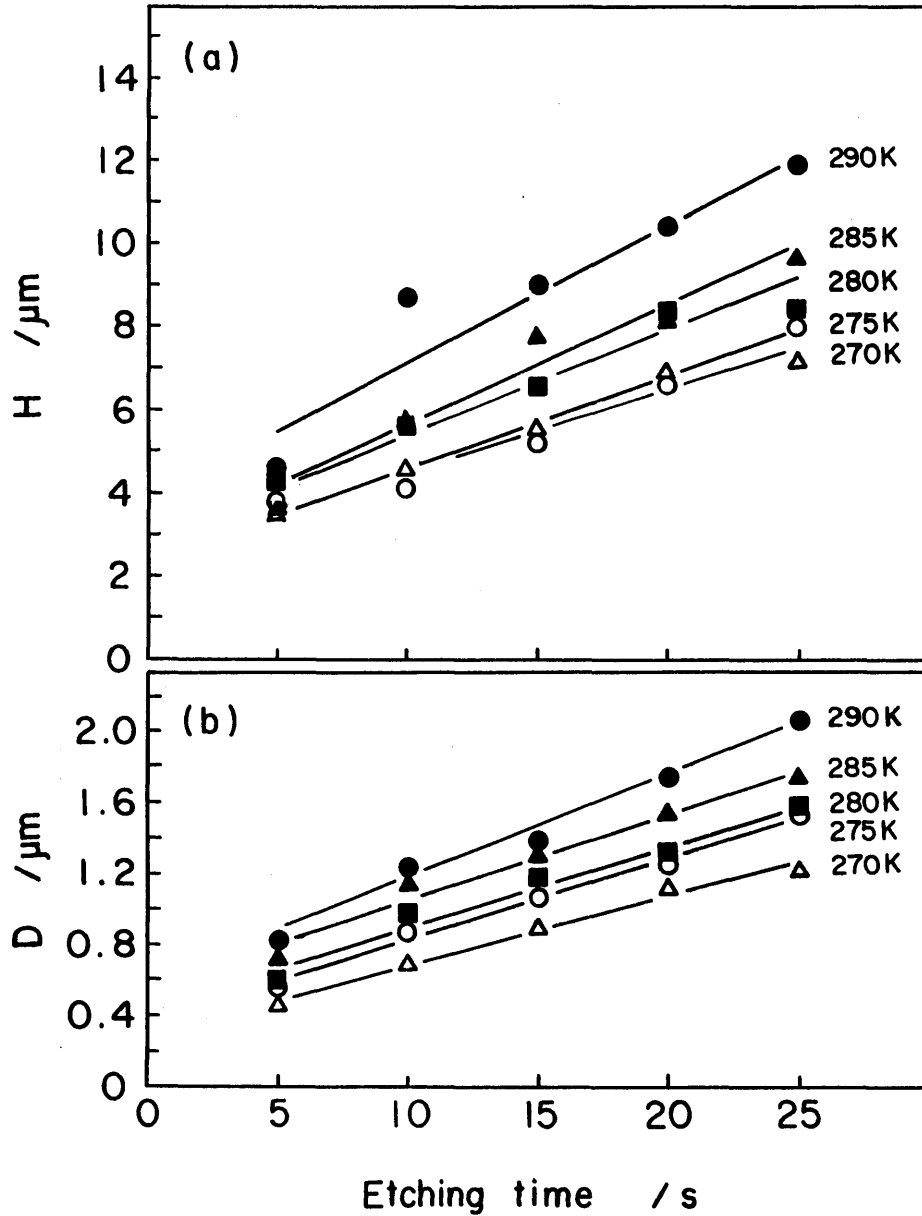


Fig.4-2 Changes in dissolved amounts along (a) lateral and (b) normal directions at a dislocation site on the (111) surface of Cu crystal. Etching was carried out for 5 - 25 s at 270 -290 K without rotation of crystal in Young's standard solution.



## 第 4 節 考 察

### 4.4.1 ステップからの原子の離脱頻度および2次元核の形成頻度の概算

2.4.1.Aで述べたように、結晶表面のステップにポイズンが吸着したときのステップからの原子の離脱頻度とポイズンが吸着していないときのそれとは異なる。ここで、ポイズンの吸着率  $\theta_1$  を考慮に入れて表される単位時間あたりの正味の平均離脱頻度を  $\dot{n}_h$  とする。Fig.1-4のように、厚さ  $b^*$  の $\langle 110 \rangle$ ステップが速度  $v_h$  で広がるとき、 $\dot{n}_h$  は

$$\dot{n}_h = \frac{v_h}{b^*} \quad (4-13)$$

で与えられる。Cu結晶(111)面におけるステップの厚さ  $b^* = 2.21 \times 10^{-4} \mu\text{m}$  と実験値  $v_h$  (Table 4-1) を用いて得られる  $\dot{n}_h$  値をTable 4-2に示した。これより  $\dot{n}_h$  は  $10^3 \text{ s}^{-1}$  程度の大きさであり、温度の上昇とともに幾分増加する。

つぎに、転位線に沿って1原子高さ  $a$  の2次元核が単位時間あたりに  $\dot{n}_d$  個つくられていくとき(Fig.1-4 参照)、これらと転位線に沿う溶解速度  $v_d$  との間には

$$\dot{n}_d = \frac{v_d}{a} \quad (4-14)$$

が成立する。そうすると、1個の核がつくられてから次の核がつくられるまでの時間、すなわち待ち時間  $\tau_d$  は

$$\tau_d = \frac{1}{\dot{n}_d} \quad (4-15)$$

であり、また1個の溶解核がつくられて次の核がつくられる間に $\langle 110 \rangle$ ステップが水平方向に移動する距離、すなわちステップの平均間隔  $\lambda$  は

$$\lambda = v_h \cdot \tau_d \quad (4-16)$$

によって与えられる。Cu(111)面の1原子高さ  $a = 2.09 \times 10^{-4} \mu\text{m}$  ならびに実験値  $v_h$  および  $v_d$  (Table 4-1) を用いて  $\dot{n}_d$ ,  $\tau_d$ ,  $\lambda$  を求めた結果をTable 4-2に示した。これより、 $\dot{n}_d$  のオーダー値は  $10^2 \text{ 個} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\tau_d$  のそれは  $10^{-3} \text{ s}$ ,  $\lambda$  のそれは  $10^{-3} \mu\text{m}$  であり、温度に依存することがわかる。

一方、転位のない基地表面においてはFig.1-4のように、単原子高さの多数の溶解核が均一核形成し、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広がり、ついには隣接するものと合体するという過程の繰り

Table 4-2 Estimated values of net frequency of removing atom from step  $\dot{n}_h$ , nucleation rate  $\dot{n}_d$  and waiting time  $\tau_d$  at a dislocation site, step distance  $\lambda$  at a etch-pit face, and nucleation rate  $\dot{n}$  and sweeping time  $\tau_s$  at a matrix surface.

$\frac{T}{K}$	$\frac{\dot{n}_h}{s^{-1}}$	$\frac{\dot{n}_d}{s^{-1}}$	$\frac{\tau_d}{s}$	$\frac{\lambda}{\mu m}$	$\frac{\dot{n}}{\mu m^{-2} \cdot s^{-1}}$	$\frac{\tau_s}{s}$
290	$1.5 \times 10^3$	$2.9 \times 10^2$	$3.4 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-3}$	$8.5 \times 10^6$	$8.4 \times 10^{-3}$
285	$1.4 \times 10^3$	$2.4 \times 10^2$	$4.2 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$8.5 \times 10^6$	$9.1 \times 10^{-3}$
280	$1.0 \times 10^3$	$2.2 \times 10^2$	$4.5 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$8.1 \times 10^6$	$10 \times 10^{-3}$
275	$1.0 \times 10^3$	$2.2 \times 10^2$	$4.5 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$7.6 \times 10^6$	$12 \times 10^{-3}$
270	$0.7 \times 10^3$	$2.0 \times 10^2$	$5.0 \times 10^{-3}$	$0.8 \times 10^{-3}$	$6.8 \times 10^6$	$15 \times 10^{-3}$

返しによって基地表面が溶解していくと考えられる。この過程における基地表面の2次元核の形成速度は、ステップが円形に広がる場合についてSchaarwächter<sup>(33)</sup>によって導かれている(式(1-42)参照)。

Cu単結晶(111)面においてはエッチピットの形状から類推すると直線的なく110>ステップが正三角形をつくって広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あたり形成される溶解核の数、すなわち形成速度を  $\dot{n}$  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広がれば、時間  $t$  ( $t > t'$ ) においては1つ1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

$$F(t) = \int_{t'=0}^{t'=t} 3\sqrt{3}v_h^2(t-t')^2 F_0 \dot{n} dt' \quad (4-17)$$

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  $\tau_s$  とすれば、式(4-17)より

$$\tau_s = 3^{-1/6} \dot{n}^{-1/3} v_h^{-2/3} \quad (4-18)$$

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

$$v_s = \frac{a}{\tau_s} \quad (4-19)$$

である。したがって、式(4-18)および(4-19)より2次元核形成速度として

$$\dot{n} = 3^{-1/2} a^{-3} v_s^3 v_h^{-2} \quad (4-20)$$

を得る。式(4-20)および(4-18)に  $a$  および測定値  $v_h$  および  $v_s$  を用いて求めた  $\dot{n}$  と  $\tau_s$  の値をTable 4-2に示した。なお、 $\tau_s$  は1個の2次元核を中心にして広がるステップが隣接するそれと合体消滅するまでの平均寿命時間に相当する。表から、 $\dot{n}$  および  $\tau_s$  はそれぞれ  $10^6 \mu\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  と  $10^{-3} \text{s}$  程度の大きさであり、前者は  $\dot{n}_h$  および  $\dot{n}_d$  のように温度の上昇とともに増大するに対し、後者は逆に  $\tau_d$  同様に減少することがわかる。

#### 4.4.2 溶解速度の温度依存性

##### A. $v_h$ の温度依存性

結晶表面の転位位置に生じた溶解核のステップから原子が溶液中に離脱する速度は式(2-12)

$$v_h = b \nu \chi \nu [1 - \theta_1 \{1 - \exp(-\frac{\eta}{kT})\}] \exp(-\frac{\Delta H}{kT})$$

で与えられる(2.4.1.A 参照)。この式において、ポイズンの吸着率  $\theta_1$  は温度の上昇とともに小さくなり(式(2-15) 参照),  $\theta_1$  を含む  $k^*$ 項(式(2-13))は逆に大きくなる。不飽和度  $\chi$  はほぼ1に等しく, 温度による変化は無視できる。

$\exp(-\Delta H/kT)$  は  $T$  の増加とともに増大する。したがって, 式(2-12)の温度依存項は温度の上昇に対していずれも  $v_h$  を大きくする。Fig.4-3は溶解速度(Table 4-1)の対数と腐食温度の逆数との関係を示したものであり, 両者の間にほぼ直線関係が認められ, アレニウス式が成立する。 $\ln v_h - 1/T$  直線の勾配から求まる見かけの活性化エネルギーは  $3.4 \times 10^{-20}$  J (0.21 eV)である。これは  $kT$ 値 ( $3.7 \times 10^{-21} - 4.0 \times 10^{-21}$  J (270 - 290 K))にくらべて約10倍の値である。

##### B. $v_d$ の温度依存性

一方, 転位の出現点における溶解速度は式(2-22)

$$v_d = a \nu \chi \exp(-\frac{\Delta G_d^*(c) + \Delta H}{kT})$$

である。上述のように, 温度によらず  $\chi \sim 1$  である。臨界核の形成エネルギー  $\Delta G_d^*(c)$  の温度依存性は化学ポテンシャル差  $\Delta g(c)$  と表面エネルギー  $\gamma(c)$  のそれによって決定される(式(2-23) 参照)。 $|\Delta g(c)|$  は温度の上昇とともに大きくなり(式(2-14) 参照),  $\Delta G_d^*(c)$  を小さくする。一方,  $\gamma(c)$  は温度の上昇とともに減少して(式(2-27) 参照)  $\Delta G_d^*(c)$  を小さくする。したがって, 式(2-22)の温度依存する項は  $T$  が増加するとすべて大きくなって,  $v_d$  を大きくする。Fig.4-3に示した  $\ln v_d - 1/T$  直線の勾配から求まる見かけの活性化エネルギーは  $2.3 \times 10^{-20}$  J (0.14 eV) であり, さきに求めた  $v_h$  の見かけの活性化エネルギーの方が大きい。その理由としては, 式(2-12)の  $k^*$ 項が比較的大きな温度依存性を示すためと考えられる。

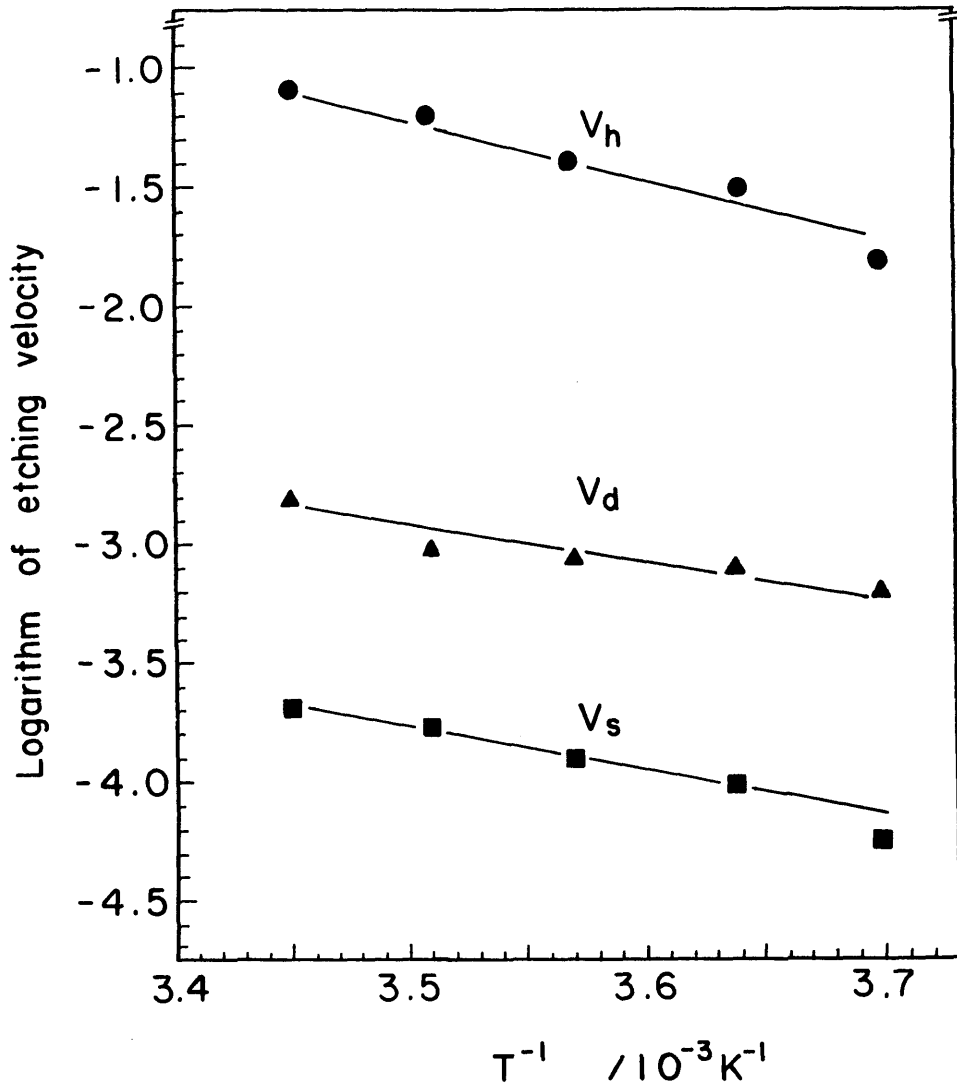


Fig.4-3 Plot of  $\ln v_h$ ,  $\ln v_d$  and  $\ln v_s$  against  $1/T$ .

### C. $v_s$ の温度依存性

基地溶解速度は式(2-29)

$$v_s \sim a \nu \left(\frac{b^*}{b}\right)^{1/3} k^* \chi \exp\left(-\frac{\Delta G_s^*(c) + 3\Delta H}{3kT}\right)$$

によって与えられる(2.4.1.C 参照)。4.4.2.Aにおいて述べたように、 $k^*$ は温度の上昇とともに増大し、 $\chi$  ( $\sim 1$ )の温度変化は無視できる。また、温度の上昇に伴って  $\gamma(c)$  は減少、 $|\Delta g(c)|$  は増加するので、式(1-24)で与えられる  $\Delta G_s^*(c)$  は減少する。したがって、式(2-29)の温度に依存する項はすべて  $v_s$  を大きくする。Fig.4-3 の  $\ln v_s - 1/T$  直線の勾配から求まる見かけの活性化エネルギーは  $2.8 \times 10^{-20}$  J (0.17 eV) であって、 $v_h$  と  $v_d$  のそれらの中間の値である。

## 第5節 結 言

Cu(99.998%)単結晶の(111)面を一定温度の標準Young液( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$   $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$   $0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 中で種々の時間(5 - 25 s) 溶解して形成されたエッチピット(黒ピット)の3次元寸法を電顕レプリカ法によって測定した。また、それと同時に基地表面の溶解量を干渉計によって測定して、転位位置における溶解速度を求めた。腐食温度は 270 - 290 K である。得られた結果は次の通りである。

(1) エッチピットの差し渡し  $h$  および深さ  $d$  はともに腐食の初期段階で急速に増大し、5 s 以上では腐食時間とともに直線的に増大した。一方、エッチピットの側面傾斜  $d/h$  は腐食時間によらずほぼ一定であった。

(2) 基地表面の溶解量  $S$  も 5 s 以上の腐食で、時間に比例して増大した。

(3) 基地溶解量を考慮して得られた転位線に垂直な水平方向の溶解速度  $v_h$  および転位線に沿う方向の溶解速度  $v_d$  は基地表面の溶解を無視したときの 1.5 - 1.9 倍の大きさであった。

(4) 腐食温度の上昇に伴って  $v_h$  および  $v_d$ 、それに基地表面溶解速度  $v_s$  は増大した。

(5) ステップからの正味の平均原子離脱頻度  $\dot{n}_h$ 、転位位置および基地表面位置における2次元核形成頻度  $\dot{n}_d$  および  $\dot{n}$  を概算し、それぞれ  $10^3 \text{ 個} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $10^2 \text{ 個} \cdot$

$s^{-1}$  および  $10^6$ 個・ $\mu m^{-2}$ ・ $s^{-1}$  程度の値を得た。それらの値は温度の上昇とともに幾分増大した。

温度  $T$  の上昇に伴う  $v_h$  の増大はステップの易動度  $k^*$ 、および  $\exp(-\Delta H/kT)$  項の増加によってもたらされ、同様に  $v_d$  の増大は  $T$  の上昇に伴う  $\Delta G_d^*(c)$  の減少による  $\exp(-\Delta G_d^*(c)/kT)$  の増大、そして  $v_s$  の増大は  $T$  の上昇に伴う  $k^*$  の増加、 $\Delta G_s^*(c)$  の減少による  $\exp(-\Delta G_s^*(c)/3kT)$  の増大によると考えられる。 $v_h$ 、 $v_d$  および  $v_s$  値のアレニウス・プロットから得られる見かけの活性化エネルギーはそれぞれ  $3.4 \times 10^{-20}$  J (0.21 eV)、 $2.3 \times 10^{-20}$  J (0.14 eV) および  $2.8 \times 10^{-20}$  J (0.17 eV) であり、温度依存は  $v_h$  が最も大きく、これについて  $v_s$ 、 $v_d$  の順であった。

## 第5章 Cu-希薄Au合金単結晶 (111)面のYoung液溶解

### 第1節 緒言

前章までは、転位位置溶解に及ぼす外因的な影響、すなわち腐食液成分濃度、腐食液の攪拌、溶解時間および溶解温度の効果について調べ、検討を加えてきた。ここでは、結晶のもつ内因的な影響として、結晶に含まれるAu原子の影響について調べた結果について述べる。

結晶中の溶質原子はエッチピット形成に対して多様な効果を与えることが知られている。Sears<sup>(53)</sup>はLiF単結晶の(100)面を水で長時間溶解しても転位位置が優先溶解されることを報告しているが、彼によるとそれは結晶に不純物として含まれるFeF<sub>3</sub>が水に溶け出してポイズンとして作用するためである。一方、Gilman等<sup>(54)</sup>によると、573 Kに加熱したのち  $1.1 \times 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ の速さで徐冷したLiF単結晶の(100)面に形成されるエッチピットは形が不明瞭で非常に浅いに対し、同温度まで加熱してその後空冷した結晶に形成されたピットは深くかつ明瞭な四角錐をなす。これは、前者において結晶中の不純物原子が転位に偏析してそのまわりに局在する歪エネルギーが低下し、転位線に沿う溶解が抑制されたためであると考えられている。Rao等<sup>(54)</sup>は不純物としてCaを微量添加したKCl単結晶の(100)面を転位腐食し、Ca濃度とエッチピット形態との関連を調べている。その結果、Ca濃度の増加とともにピット形は不明瞭になり、 $\langle 110 \rangle$ 方向に平行だったエッチピットの辺はCa量が多くなると $\langle 100 \rangle$ 方向を向くようになった。同様の変化は、腐食液中のポイズン濃度を増加したときにも認められ、このことから結晶に含まれるCaが付加的なポイズンとして働くことを結論した。

これに対して、溶質原子が溶解を促進する場合もある。初期の研究では、純金属に不純物を添加して時効した後 metallographic な腐食液で腐食してエッチピットを現出する方法がよく用いられた<sup>(55)</sup>。そのような結晶では時効により転位線に溶質原子が析出し、その結果転位線に沿う溶解が促進されてエッチピットが形成される。焼鈍後徐冷したNaCl結晶をCdCl<sub>2</sub>を含むCH<sub>3</sub>OH溶液で腐食するとビーク・ピット



と呼ばれる先端部が細く鋭く伸びたピットが形成される例<sup>(58)</sup>が報告されているが、この形成も上と同じ理由による。

本章では、Auを微量添加したCu結晶(111)面の標準Young液<sup>(34)</sup>によるエッチピット形成について述べる。

## 第2節 実験方法

純度99.996%再電解銅(三菱金属)と99.99%高品位金線(石福金属興業)を初材料とし、チョクラルスキー法によって引き上げ速度  $1.7 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、回転数  $0.17 \text{ s}^{-1}$  の下で純化アルゴン気流中で Cu - 0.01, 0.03, 0.05, 0.10 および 0.20 at% Au[111]合金単結晶(直径 約10 mm, 長さ 約70 mm)を育成した。これを以前と同様に、酸切断から電解研磨にいたる処理を施して転位腐食した。ただ、0.01 および 0.03 at%Au結晶の化学研磨には純Cu結晶に用いたと同じ組成の液(A液)を用いた(2.2 参照)。0.05 - 0.20 at%Au結晶に対してはA液およびB液( $\text{HNO}_3$  30  $\text{cm}^3$  +  $\text{HCl}$  10 $\text{cm}^3$  +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  10  $\text{cm}^3$  +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  50  $\text{cm}^3$ )を用いた。また、方位調整のための0.01 - 0.05 at%Au結晶の腐食には $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  0.5 - 0.9  $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  +  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5 - 0.8  $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  の液を用いた。ただし、0.10 および 0.20 at%Au結晶に対してこの液を用いても光像の対称中心が現れなかったので転位腐食を施し、光学顕微鏡を用いてエッチピットの形が正三角形になるように面方位を調整した。さらに、電解研磨液には濃燐酸を用い、浴電圧は0.01 - 0.10 at%Au結晶に対して1.5 V、0.20 at%Au結晶に対して1.7 Vである。転位腐食は回転円板法(Fig.2-1)により行った。腐食液には標準Young液( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  1  $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  6  $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$  0.3  $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ )を用い、温度 280 K において試料の回転数を  $4 \text{ s}^{-1}$  にして10 s間腐食した。

基地溶解量およびエッチピット(黒ピット)の測定法も前と同様である(2.2 参照)。

### 第 3 節 実験結果

Fig.5-1は、Cu-0.01 - 0.20 at%Au合金単結晶の(111)面を標準Young液によって腐食したときの黒ピットの電顕レプリカ写真である。エッチピットの形状はAu濃度によらず正三角錐であり、純Cu結晶において観察された黒ピットのそれと殆ど変わらない(Fig.2-4 参照)。ただ、その寸法はAu濃度の増加とともに小さくなる傾向がみられる。

これらの黒ピットの差し渡し  $h$ 、深さ  $d$  および側面傾斜  $d/h$  ならびに基地表面の溶解量  $S$  とAu濃度との関係をFig.5-2に示した。これよりわかるように、Cuに僅か0.01 at%Auを添加すると  $h$  と  $d$  は増大するが、それ以上ではAu濃度の増加とともに減少する。その減少率は前者が後者より幾分大きく、このために  $d/h$  は0.01at%Au以上においてAu濃度の増加とともに僅かながら大きくなる傾向がみられる。これに対し、合金結晶の  $S$  は純Cu結晶の値を上回っており、Au濃度によって変わらない。Fig.5-3に転位線に垂直な水平方向の溶解量  $H$  および転位線に沿う方向の溶解量  $D$  のAu濃度変化を示した。それは  $h$  および  $d$  のAu濃度変化に対応している。すなわち、微量のAuを添加すると転位位置溶解を促進するが、その効果はAu量の増加とともに減少すると考えられる。

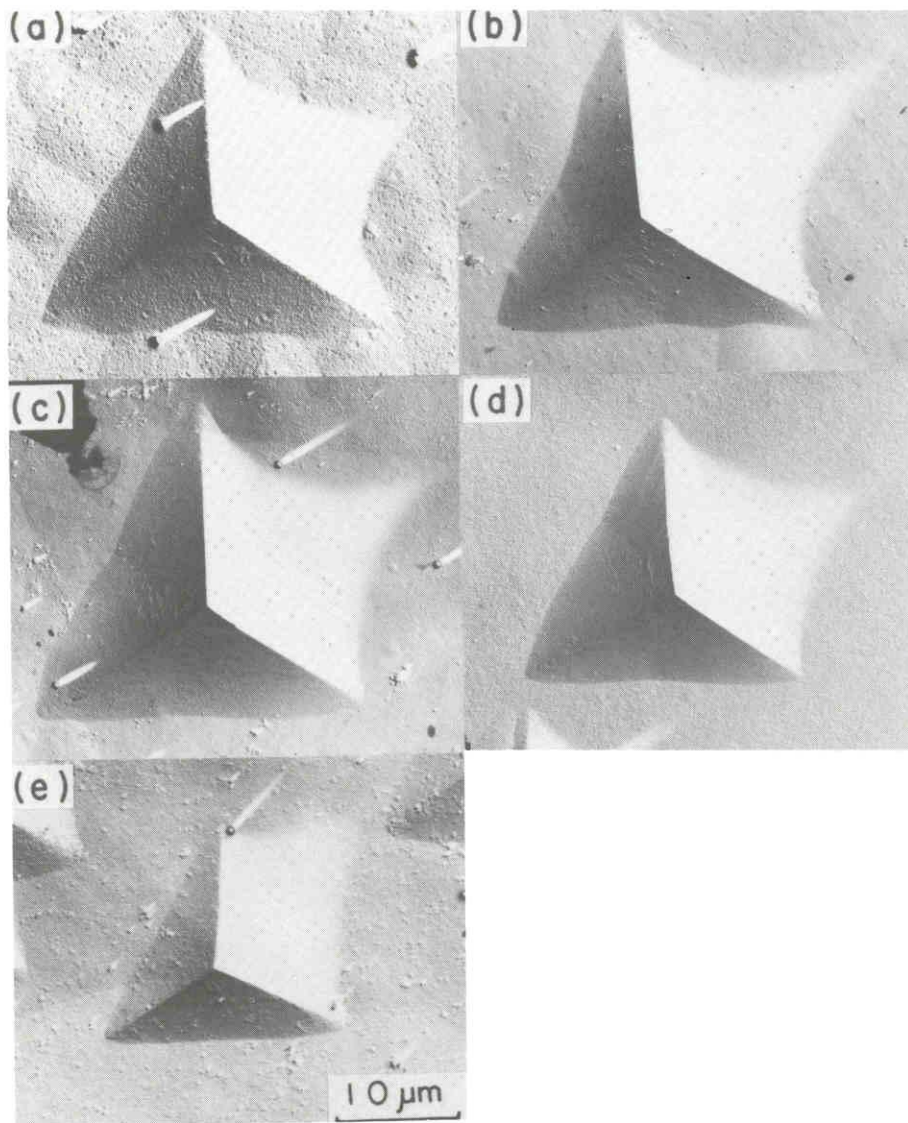


Fig.5-1 Electron micrographs of dark etch pits observed on the (111) surface of as-grown Cu-Au dilute alloy crystals. Etching was carried out for 10 s at 280 K with a rotation of crystal  $4 \text{ s}^{-1}$  in Young's standard solution. (a) 0.01 at% Au, (b) 0.03 at% Au, (c) 0.05 at% Au, (d) 0.10 at% Au and (e) 0.20 at% Au.

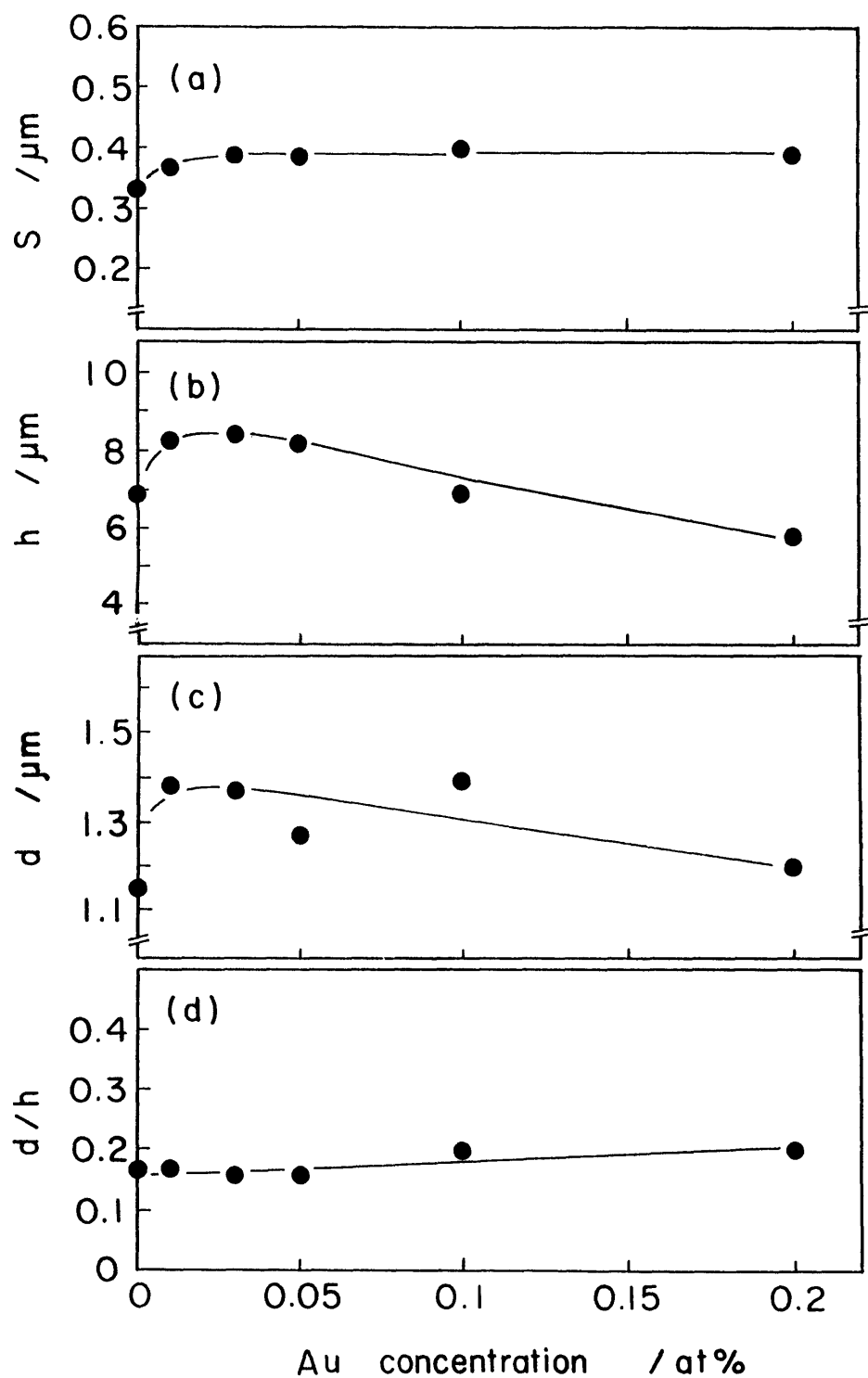


Fig.5-2 Changes in (a) thickness of matrix surface dissolved  $S$ , (b) width  $h$ , (c) depth  $d$  and (d) slope  $d/h$  of dark etch pits on the (111) surface with concentration of Au in Cu alloy crystals. Etching was carried out for 10 s at 280 K with a rotation of crystal  $4 \text{ s}^{-1}$  in Young's standard solution.

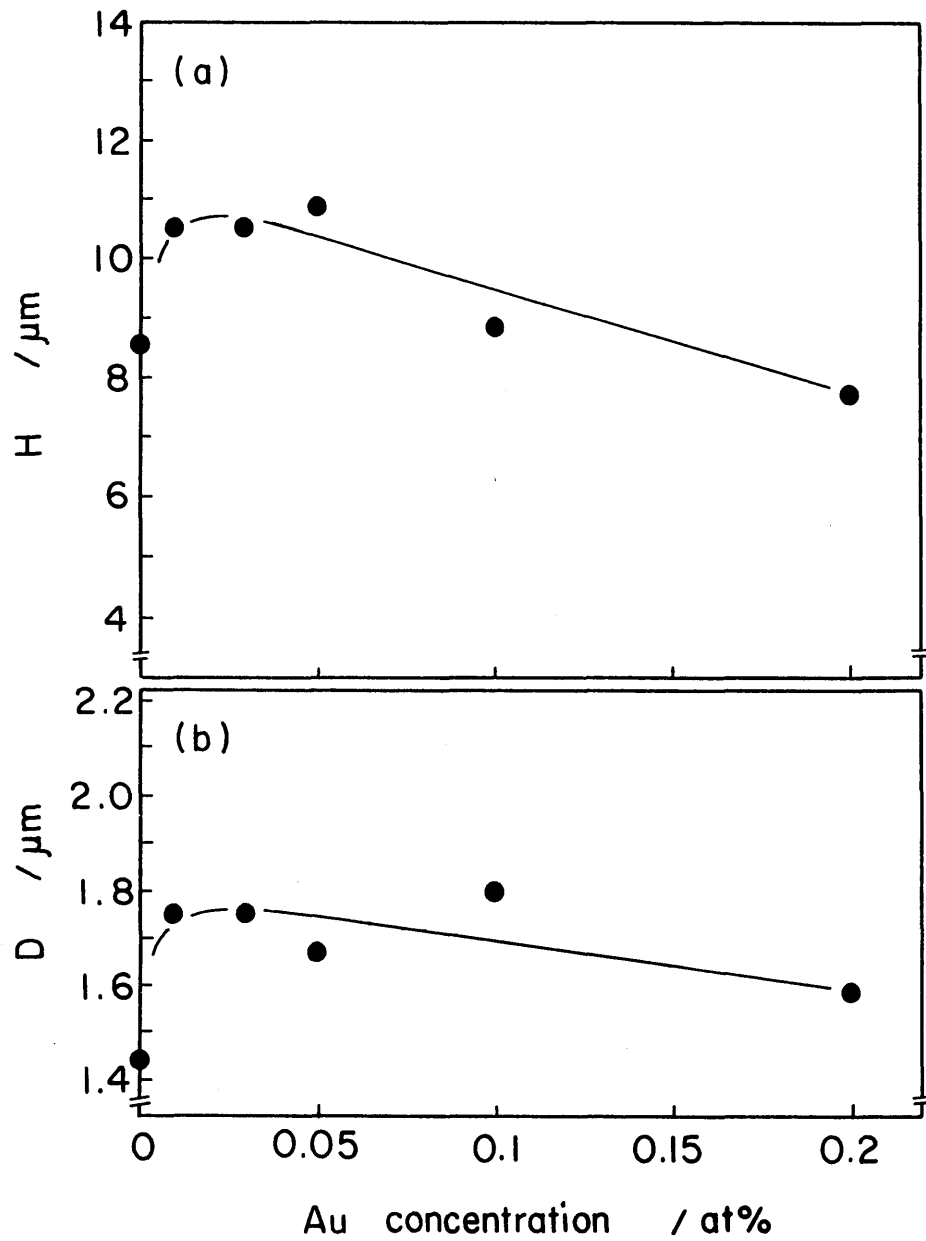


Fig.5-3 Changes in dissolved amounts along (a) lateral and (b) normal directions at a dislocation site on the (111) surface with concentration of Au in Cu alloy crystals. Etching was carried out for 10 s at 280 K with a rotation of crystal  $4 \text{ s}^{-1}$  in Young's standard solution.

## 第 4 節 考 察

### 5.4.1 溶解量 H の変化

Fig.5-3(a)に示したように、H はAu濃度の増加とともに減少したが、大部分のAu濃度において純Cuよりも大きい値を示した。

溶解量 H に対応する  $v_h$  の一般式は式(2-12)であり、合金結晶における  $v_h$  ( $v_{h_{\text{alloy}}}$  と表す)は式中の各因子を合金結晶における値とおきかえて

$$v_{h_{\text{alloy}}} = b^* k^*_{\text{alloy}} \nu \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{alloy}}}{kT}\right) \quad (5-1)$$

により表すことができる。この式の  $b^*$  をCuおよびAuの格子定数<sup>(57)</sup>よりベガートの法則より求めると、最大濃度の 0.20 at%Au合金結晶の値は純Cu結晶の値と 0.03 %程度しか違わない。 $\nu$  および  $\chi$  ( $\sim 1$ ) も変わらないとすると、 $v_{h_{\text{alloy}}}$  のAu濃度依存性は  $k^*_{\text{alloy}}$  および  $\Delta H_{\text{alloy}}$  によってきまる。H のAu添加による減少はAu原子がステップから離脱しにくいことを示すものであり、それは  $k^*_{\text{alloy}} \times \exp(-\Delta H_{\text{alloy}}/kT)$  がAu濃度とともに減少することによると考えられる。一方において、大部分の合金結晶における H は純Cu結晶のそれを上回っているが、その理由はよくわからない。

### 5.4.2 溶解量 D の変化

合金結晶の D は純Cu結晶よりも大きい、H と同様にAu濃度の増加とともに減少した(Fig.5-3(b) 参照)。

式(2-22)が溶解量 D に対応する一般式であり、合金結晶における速度式は5.4.1のように合金結晶における各因子を用いることにより

$$v_{d_{\text{alloy}}} = a \nu \chi \exp\left(-\frac{\Delta G d^*_{\text{alloy}} + \Delta H_{\text{alloy}}}{kT}\right) \quad (5-2)$$

と表せる。ここで、 $a$  および  $\nu$  はAu濃度が低いので純Cu結晶の値と殆ど変わらないと考えられ、 $\chi \sim 1$  である。したがって、 $v_{d_{\text{alloy}}}$  の変化は  $\Delta G d^*_{\text{alloy}} + \Delta H_{\text{alloy}}$  に依存する。

ここで、合金結晶表面の転位位置における臨界核の形成エネルギー  $\Delta G d^*_{\text{alloy}} = \{\gamma - \alpha \mu b^2 / 8\pi(1 - \sigma)r_0\}^2 \pi a \Omega / |\Delta g_{\text{alloy}}|$  (式(2-23) 参照) のAu濃度依存性を考える。この式を支配する因子は合金結晶に対する値をとるが、その中で  $b$

および  $\Omega$  の値をベガートの法則より求めるとそれらはCu結晶における値にほぼ等しい。また、剛性率  $\mu$ 、ポアソン比  $\sigma$  も純Cu結晶の値にほぼ同じ値をとると考えられる。 $\gamma$  については CuおよびAuの昇華熱(298 K)<sup>(58)</sup>を用いて理想溶体近似<sup>(59)</sup>により最大Au濃度(0.20 at%)を含む合金結晶の値を求めてみると、それはCu結晶の  $\gamma$  と 0.05%以下しか変わらない。したがって、Young液中においても  $\gamma$  のAu濃度による変化は小さいと考えられる。そうすると、 $\Delta Gd^*_{\text{alloy}}$  のAu濃度依存性は  $|\Delta g_{\text{alloy}}|$  にのみ依存する。合金結晶の  $D$  は純Cu結晶よりも大きいので、Au添加によって  $|\Delta g_{\text{alloy}}|$  が増大して  $\Delta Gd^*_{\text{alloy}}$  が減少すると考えると  $D$  の増加はうまく説明できる。

ところで、転位と結晶中のAu原子との相互作用についても注目する必要がある。これまで、Cu結晶に含まれる転位を完全転位として取り扱ってきた。実際にはこの完全転位はエネルギーのより小さな2つのショックレーの半転位に分解・拡張して、それらの間に積層欠陥を形成している。一般に、合金結晶の積層欠陥エネルギーは溶質濃度の関数であるが、本実験における合金結晶中のAu濃度は低いので、このエネルギーは純Cu結晶における値にほぼ等しいであろう。それに対して、CuおよびAuの原子半径<sup>(60)</sup>はそれぞれ  $1.28 \times 10^{-10}$  および  $1.44 \times 10^{-10}$  m であって、Auの原子半径はCuのそれより 13%程大きい。したがって、転位のまわりに局在する歪はAu原子の偏析によって緩和される可能性がある(コットレル効果)。歪エネルギーが減少すると  $\Delta Gd^*_{\text{alloy}}$  は大きくなる。

以上のように、Au添加に伴う  $|\Delta g_{\text{alloy}}|$  の増加は  $\Delta Gd^*_{\text{alloy}}$  を減少させるに対し、コットレル効果は逆に増大させる働きがある。一方、Au原子による溶解抑制効果によって  $\Delta H_{\text{alloy}}$  は増大するから、それらの競合の結果  $\Delta Gd^*_{\text{alloy}} + \Delta H_{\text{alloy}}$  はAu濃度の増加とともに次第に増大したと結論される。結局、合金結晶における  $D$  がCu結晶の値よりも大きいのは、化学ポテンシャル差の絶対値の増大に起因し、Au濃度が増すにつれてコットレル効果および溶解抑制効果が働いて  $D$  は次第に減少したと理解される。

#### 5.4.3 溶解量 $S$ の変化

Fig.5-2(a)に示したように、 $S$  はすべてのAu濃度で純Cu結晶の値を上回ったが、Au濃度によらずほぼ一定だった。

合金結晶の基地の溶解速度  $v_{s_{\text{alloy}}}$  を表す式は、一般式(式(2-29)) の各因子を合金結晶における値とすることにより

$$v_{s_{\text{alloy}}} = a \nu \left(\frac{b^*}{b}\right)^{1/3} k^*_{\text{alloy}}{}^{2/3} \chi \times \exp\left(-\frac{\Delta Gs^*_{\text{alloy}} + 3\Delta H_{\text{alloy}}}{3kT}\right) \quad (5-3)$$

と表せる。ベガートの法則から  $a$ ,  $b^*$ ,  $b$  はそれぞれ純Cu結晶における値とほぼ同じであり、 $\nu$  および  $\chi$  ( $\sim 1$ ) も変わらないとすると、 $v_{s_{\text{alloy}}}$  の変化は  $k^*_{\text{alloy}}$ ,  $\Delta Gs^*_{\text{alloy}}$ ,  $\Delta H_{\text{alloy}}$  のAu濃度依存性により決まる。さきに述べたように(5.4.1 参照), Au濃度の増加とともに  $k^* \exp(-\Delta H_{\text{alloy}}/kT)$  は減少し、これは  $v_s$  を小さくする。それに対し、合金結晶の基地における臨界核の形成エネルギー  $\Delta Gs^*_{\text{alloy}} = \pi a \Omega \gamma^2 / |\Delta g_{\text{alloy}}|$  (式(1-24)参照) の各因子は合金結晶における値をとり、 $a$ ,  $\Omega$ ,  $\gamma$  の値は純Cu結晶とあまり変わらない(5.4.2 参照)とすると、 $\Delta Gs^*_{\text{alloy}}$  はAu濃度の増加に伴う  $|\Delta g_{\text{alloy}}|$  の増加とともに減少する。したがって、Au添加に伴う化学ポテンシャル差の絶対値の増加による基地における臨界核の形成エネルギーの減少により合金結晶の  $S$  は純Cu結晶の値を上回るものの、Au原子による溶解抑制作用によってほぼ一定値を示したと考えられる。



## 第 5 節 結 言

Cu-0.01 - 0.20 at%Au合金単結晶の(111)面を一定温度(280 K)の標準Young液 ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  1 kmol $\cdot$ m $^{-3}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  6 kmol $\cdot$ m $^{-3}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$  0.3 kmol $\cdot$ m $^{-3}$ )中で 10 s 腐食して得たエッチピット(黒ピット)の形態変化を電顕レプリカ観察するとともに 3次元寸法(差し渡し  $h$  および深さ  $d$ )を測定した。それと同時に、基地の溶解量  $S$  を 2 光束干渉計により求めた。その結果は次の通りである。

(1) Cuに 0.01 at%Au を添加すると  $h$  と  $d$  は増大し、それ以上のAu濃度の増加とともに減少した。それに対して、 $S$  は純Cu結晶の値よりも大きい一定値を示した。

(2) 転位線に垂直な水平方向の溶解量  $H$  および転位線に沿う溶解量  $D$  も 0.01 at%Auの添加により純Cu結晶の値を上回り、Au濃度の増加とともに減少した。

合金結晶の  $H$  はAu原子が付加的なポイズンとして働くためにAu濃度の増加とともに減少する。

合金結晶の  $D$  は、Au添加に伴う化学ポテンシャル差の絶対値  $|\Delta g_{\text{alloy}}|$  の増加により臨界核の形成エネルギー  $\Delta G_{\text{d}}^*_{\text{alloy}}$  が減少するため、純Cu結晶の  $D$  を上回る。しかし、Au原子が転位部に偏析して転位の歪エネルギーを低減する効果(コットレル効果)および溶解の活性化エネルギー  $\Delta H_{\text{alloy}}$  を高める効果により、 $D$  はAu濃度の増加とともに減少する。

$S$  は、Au添加による  $|\Delta g_{\text{alloy}}|$  の増加による臨界核の形成エネルギー  $\Delta G_{\text{s}}^*_{\text{alloy}}$  の減少に起因する溶解促進効果によって純Cu結晶よりも大きな値をとるが、それと同時に作用するAu原子によるポイズン効果はその増加を抑制していると推察される。

## 第 6 章 総 括

本研究ではYoung液( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Br}$ )によるCu結晶(111)面の刃状転位位置溶解に及ぼす種々の因子の影響について実験的に調べ、それらの結果が核形成機構によってどのように説明されるかを示してきたが、ここでそれを総括する。

まず第 1 章では、転位位置の溶解機構に関する従来の研究をまとめて問題点を明らかにするとともに、本研究の目的と概要を述べた。

第 2 章では、転位位置溶解に及ぼすYoung液の成分濃度の影響について記述した。 $\text{NH}_4\text{Br}$ については濃度を  $0.2 - 2.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  に変え( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$   $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  および  $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  一定)、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ については濃度を  $0.4 - 1.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  に変え( $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  および  $\text{NH}_4\text{Br}$   $0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  一定)、また  $\text{NH}_4\text{OH}$ は  $4 - 10 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  に変え( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$   $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  および  $\text{NH}_4\text{Br}$   $0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  一定)、 $280 \text{ K}$  の温度で回転円板法により回転数  $4 \text{ s}^{-1}$  の下で、時間  $10 \text{ s}$  腐食した。得られた結果は次の通りである。

(1) 転位線に垂直な水平方向の溶解量  $H$  は  $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度を増加させたときにのみ顕著に減少した。

これは  $\text{Br}^-$  が関与する化学種が、転位位置に 2 次元溶解核形成によって生じたステップにポイズンとして吸着し、ステップ移動による水平方向の溶解を抑制したためと考えられる。そして、 $H$  の減少は  $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度の増加に伴うポイズン吸着率の増加によってもたらされる。

(2) 溶解量  $H$  は  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度の増加とともに僅かに増大した。これは  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の解離によって生ずる化学種のステップへの吸着率が  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度の増加とともに大きくなる結果、ポイズン吸着率が減少する効果によるものと考えられる。同様に、

(3) 溶解量  $H$  は  $\text{NH}_4\text{OH}$ 濃度の増加によって著しく増大した。この変化は、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 濃度の増加に伴うポイズン吸着率の大きな減少に帰せられる。

(4) 転位線に沿う溶解量  $D$  はいずれの成分濃度を変えたときにも、中間濃度で最大値を示した。そのような変化は転位位置における臨界核の形成エネルギー  $\Delta G_d^*(c)$  が表面エネルギー  $\gamma(c)$  と化学ポテンシャル差  $\Delta g(c)$  に依存して中間

濃度で最小となるためである。なお、 $\gamma(c)$  は各成分濃度の増加とともに当該化学種の吸着率が増して低下するが、その低下率は濃度の増加とともに減少する。それに対し、 $|\Delta g(c)|$  が濃度の増加とともに減少すると考えると、 $\Delta G_d^*(c)$  は中間濃度で最小値をとりうる。

(5) また、基地溶解量  $S$  は各成分濃度の増加に対して幾分増大した。 $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度が増すと、化学ポテンシャル差の絶対値が減少するものの表面エネルギーの低下の寄与が上回って基地における2次元溶解核の形成エネルギー  $\Delta G_s^*(c)$  は減少する。この効果がポイズン吸着率の増加の効果を上回って  $S$  は増大する。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ および $\text{NH}_4\text{OH}$ 濃度が増すとポイズン吸着率は減少し、そして上と同じ理由により  $\Delta G_s^*(c)$  は減少する。この両者の寄与によって  $S$  は増大すると推察される。

さらに、本章で導いた速度式を用いて光学顕微鏡的エッチピットの形成条件を論じた。その結果、観察可能なエッチピット形成のための範囲はポイズン吸着率  $\theta_1$  が高い程、表面エネルギー  $\gamma(c)$  が低い程そして化学ポテンシャル差の絶対値  $|\Delta g(c)|$  が大きい程広がることを明らかにした。また、Young液溶解においてらせん転位位置にピットが形成されない理由として、 $|\Delta g(c)|$  がらせん転位位置におけるピット形成に必要な臨界値よりは低い、刃状転位位置における臨界値よりは高いためである可能性を指摘した。上述したように、Young液成分のうち  $\text{NH}_4\text{Br}$ 濃度の増加は  $\theta_1$  を大きくするが、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ および $\text{NH}_4\text{OH}$ 濃度の増加は逆にそれを小さくする。また、いずれの成分濃度の増加も  $\gamma(c)$  を低め、 $|\Delta g(c)|$  を小さくする。このように、各成分の作用が相反するときは、エッチピット形成のためにはそれらの濃度の適当な組み合わせが重要となる。

第3章では、転位位置溶解に対する試料回転の影響を論じた。腐食は、Cu結晶を回転数  $1 - 6 \text{ s}^{-1}$  の一定速度で回転しながら標準Young液( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$   $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$   $0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $280 \text{ K}$ )により  $10 \text{ s}$  行った。その結果、

(1) (111)面の転位位置における真の溶解量  $H$  および  $D$ 、そして基地の溶解量  $S$  はいずれも  $1 - 3 \text{ s}^{-1}$  の範囲で回転数とともに増大し、それ以上の回転数で一定値に近付いた。

(2) 試料の回転角速度の1/2乗とそれらの溶解量との間には直線関係が成立しなかった。

結晶-溶液界面を通して溶け出す最大拡散量から推定できる溶解量を転位線に沿う1次元溶解量  $D$  および基地の2次元溶解量  $S$  は下回っており、界面における溶解Cu濃度は試料回転数とともに変化すると推察された。

第4章では、転位位置溶解における溶解時間および温度依存性を明らかにした。その際、Cu結晶(111)面を腐食温度 270 - 290 K において 5 - 25 s間標準Young液により静止腐食した。得られた結果を以下に示す。

(1) 転位位置における真の溶解量  $H$  および  $D$ 、それに基地溶解量  $S$  はいずれも腐食の初期段階で急速に増して、5 s以降はそれぞれ一定の速度  $\dot{H} (= v_h)$ 、 $\dot{D} (= v_d)$  および  $\dot{S} (= v_s)$  で増大した。

(2) 腐食温度が高くなるとともに  $v_h$ 、 $v_d$  および  $v_s$  は幾分増大し、アレニウス・プロットから得られる見かけの活性化エネルギーはそれぞれ  $3.4 \times 10^{-20}$  J (0.21 eV)、 $2.3 \times 10^{-20}$  J (0.14 eV) および  $2.8 \times 10^{-20}$  J (0.17 eV)であった。

(3)  $v_h$ 、 $v_d$  および  $v_s$  値から、ステップからの正味の平均原子離脱頻度、転位位置および基地における2次元核形成頻度を概算し、それぞれ  $10^3$  個  $\cdot$  s $^{-1}$ 、 $10^2$  個  $\cdot$  s $^{-1}$  および  $10^6$  個  $\cdot$   $\mu$ m $^{-2}$   $\cdot$  s $^{-1}$  程度の値を得た。

温度  $T$  の上昇に伴う  $v_h$  の増大はステップの易動度および  $\exp(-\Delta H/kT)$  項 ( $\Delta H$  は溶解の活性化エネルギー) の増加による。 $v_d$  の増大は  $\Delta G_d^*(c)$  の減少に伴う  $\exp(-\Delta G_d^*(c)/kT)$  の増大による。そして、 $v_s$  の増大は  $k^*$  の増加および  $\Delta G_s^*(c)$  の減少に伴う  $\exp(-\Delta G_s^*(c)/3kT)$  の増大によると考えられる。

最後の第5章では、転位位置溶解に対するAu原子添加の影響を調べた。そのために、Cuに 0.01 - 0.20 at%Auを含む単結晶の(111)面を回転円板法により回転数 4 s $^{-1}$  の下で標準Young液(280 K)を用いて 10 s 腐食した。その結果、転位位置における真の溶解量  $H$  および  $D$  は 0.01 at%Auの添加により純Cu結晶の値を上回り、Au濃度の増加とともに次第に減少した。基地溶解量  $S$  は純Cu結晶の値よりも幾分大きい一定値を示した。

合金結晶の  $H$  が純Cu結晶の値を上回る理由は不明であるが、Au原子による付加的なポイズン作用の増加によって  $H$  は徐々に減少する。また、Au添加に伴う化学ポテンシャル差の絶対値  $|\Delta g_{\text{alloy}}|$  の増加が臨界核の形成エネルギー  $\Delta G_d^*_{\text{alloy}}$  を小さくするために、 $D$  は純Cu結晶の値を上回る。そして、Au濃度が増すとコットレル効果および溶解の活性化エネルギー  $\Delta H_{\text{alloy}}$  が大きくなって、 $D$  は次第に減

少する。さらに、Au添加による  $|\Delta g_{\text{alloy}}|$  の増加は基地における臨界核の形成エネルギー  $\Delta G_{\text{s}}^*_{\text{alloy}}$  を小さくし、これは合金結晶の  $S$  を純Cu結晶よりも大きくする。同時に、Au濃度の増加によって溶解抑制作用が強くなるため、 $S$  は一定値を示すことになる。

以上より、転位位置における真の溶解量および基地の溶解量は腐食条件によって多様な変化を示すこと、そしてそのような現象は核形成論を拡張・適用することでほぼ説明できることが明らかになった。

## 文 献

- (1) F.L. Vogel, W.G. Pfann, H.E. Corey and E.E. Thomas : Phys. Rev., 90 (1953), 489.
- (2) F.L. Vogel, Jr. : Acta Met., 3(1955), 245.
- (3) 井村 徹 : 金属物理実験室, 長崎誠三編, アグネ, (1964), p.110.
- (4) 鈴木秀次 : 結晶工学ハンドブック, 共立出版, (1971), p.103.
- (5) 辛島誠一 : 転位論 - その金属学への応用 -, 日本金属学会編, 丸善, (1971), p.627.
- (6) D. Hull : Introduction to Dislocations, 2nd Ed., Pergamon Press, New York, (1975), p.31.
- (7) J.J. Gilman and W.G. Johnston : J. Appl. Phys., 27(1956), 1018.
- (8) J.J. Gilman, W.G. Johnston and G.W. Sears : J. Appl. Phys., 29(1958), 747.
- (9) R. Gross : Abhandl. d.K. Sachs. Ges. Wiss. Leipzig, math.-phys. Kl., 35(1918), 137.
- (10) B.W. Batterman : J. Appl. Phys., 28(1957), 1236.
- (11) B.A. Irving : J. Appl. Phys., 31(1960), 109.
- (12) F.C. Frank : Growth and Perfection of Crystal, Ed. by R.H. Doremus, B. W. Roberts and D. Turnbull, John Wiley, London, (1958), p.411.
- (13) L.D. Hulet, Jr. and F.W. Young, Jr. : J. Phys. Chem. Solids, 26(1965) 1287.
- (14) W.K. Burton, N. Cabrera and F.C. Frank : Phil. Trans. Roy. Soc., A243 (1951), 299.
- (15) W. Kossel : Nach. Ges. Wiss. Gottingen, (1927), 135 ; Naturwiss., 18 (1930), 901.
- (16) M.B. Ives and J.P. Hirth : J. Chem. Phys., 33(1960), 517.
- (17) J.P. Hirth and G.M. Pound : J. Chem. Phys., 26(1957), 1216.
- (18) M.B. Ives : J. Phys. Chem. Solids, 24(1963), 275.

- (19) V.N. Rozhanskii, E.V. Parnova, V.M. Stepanova and A.A. Predvoditelev: Soviet Phys. Cryst., 6(1962), 565.
- (20) V. Hari Babu, D.B. Sirdeshmukh and K.G. Bansigir : Phil. Mag., 14 (1967), 1067.
- (21) V. Hari Babu and K.G. Bansigir : J. Appl. Phys., 38(1967), 908.
- (22) V. Hari Babu and K.G. Bansigir : J. Phys. Soc. Japan, 23(1967), 860.
- (23) V. Hari Babu and K.G. Bansigir : J. Crystal Growth, 2(1968), 9.
- (24) I.V.K. Bhagavan Raju and K.G. Bansigir : J. Crystal Growth, 15(1972), 288.
- (25) 森戸延行, 末高 治 : 日本金属学会誌, 36(1972), 577 ; 584.
- (26) N.A. Toropov and Yu.P. Udalov : Soviet Phys. Dokl., 10(1965), 259.
- (27) W.G. Johnston : Progress in Ceramic Science, vol. II , Pergamon Press, New York, (1961), p.29.
- (28) N. Cabrera and M.M. Levine : Phil. Mag., 1(1956), 450.
- (29) Yu.P. Khukhryanskii, M.I. Shchevelev and B.N. Popovich : Soviet Phys. Solid State, 9(1967), 816.
- (30) N. Cabrera, M.M. Levine and J.S. Plaskett : Phys. Rev., 96(1954), 1153.
- (31) W. Schaarwächter : Phys. Stat. Sol., 12(1965), 375.
- (32) B. van der Hoek, J.P. van der Eerden and P. Bennema : J. Crystal Growth, 56(1982), 621.
- (33) W. Schaarwächter : Phys. Stat. Sol., 12(1965), 865.
- (34) F.W. Young, Jr. : J. Appl. Phys., 32(1961), 192.
- (35) M.B. Ives and M.S. Baskin : J. Appl. Phys., 36(1965), 2057.
- (36) L. Jasper and W. Schaarwächter : Z. Metallk., 57(1966), 661.
- (37) 今清水雄二, 渡辺慈朗 : 日本金属学会誌, 46(1982), 126 ; Trans. Japan Inst. Met., 24(1983), 1.
- (38) 山本美喜雄, 渡辺慈朗 : 文献(3), p.34.
- (39) J.D. Livingston : Direct Observation of Imperfections in Crystals, Ed. by J.B. Newkirk and J.H. Wernick, Interscience Publishers, New York,

- (1962), p.115.
- (40) K. Marukawa : Japan. J. Appl. Phys., 6(1967), 944.
- (41) 渡辺慈朗, 菅原茂夫 : 日本金属学会誌, 41(1977), 612 ; Trans. Japan Inst. Met., 19(1978), 511.
- (42) G. Bliznakov : Fortshr. Min., 36(1958), 149.
- (43) G. Bliznakov and E. Kirkova : Z. Phys. Chem., 206(1957), 271.
- (44) G. Bliznakov and S. Yaneva : Kristall und Technik, 5(1970), 121.
- (45) W. Adamson : Physical Chemistry of Surfaces, 4th Ed., John Wiley, New York, (1982), p.521.
- (46) 例えば, 平野賢一 : 材料科学の基礎, 近角聡信および橋口隆吉編, 朝倉書店, (1968), p.214.
- (47) O. Knacke and I.N. Stranski : Z. Electrochem., 60(1956), 816.
- (48) D.P. Gregory and A.C. Riddiford : J. Chem. Soc., (1956), 3756.
- (49) 例えば, 下平三郎 : 界面物性, 日本金属学会編, 丸善, (1976), p.166.
- (50) 化学便覧, 基礎編, 丸善, (1984), p. II -67.
- (51) *ibid.*, p. II -42.
- (52) 今清水雄二, 渡辺慈朗 : 日本金属学会誌, 47(1983), 185 ; Trans. Japan Inst. Met., 24(1983), 791.
- (53) G.W. Sears : J. Chem. Phys., 32(1960), 1317.
- (54) M.L. Rao, V. Hari Babu and K.V. Ramiah : J. Crystal Growth, 22(1974), 149.
- (55) 例えば, J.J. Gilman : J. Metals, 8(1956), 998.
- (56) V. Hari Babu and K.G. Bansigir : J. Appl. Phys., 40(1969), 827.
- (57) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, (1970), p.42.
- (58) C.J. Smithells : Metals Reference Book, 4th Ed., Butterworths, (1967), p.225.
- (59) J.M. Blakely : Introduction to the Properties and Crystal Surfaces, Pergamon Press, New York, (1973), p.46.
- (60) 文献(57), p.8.



## 謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたって、終始適切な御指導と御鞭撻を賜りました秋田大学鉱山学部渡辺慈朗教授に心から感謝申し上げます。

また、本論文のとりまとめにあたり、心からなる御援助を賜りました名古屋大学工学部井村徹教授ならびに本論文の御校閲と懇切なる御助言を頂きました名古屋大学工学部水池敦教授、沖猛雄教授、坂公恭助教授に深く感謝の意を表します。

なお、秋田大学鉱山学部今清水雄二講師、同 菊池勝三技官には実験の面で御援助頂きました。ここに、御礼申し上げます。

さらに、これまで種々の御援助、激励を頂きました秋田大学鉱山学部冶金学科ならびに金属材料学科教職員の皆様にも厚く感謝致します。