

カドミウム結晶の2次錐面すべりによる転位模様

西川 廣 信

物理学教室

(1987年9月5日受理)

Dislocation Patterns based on Second-Order Pyramidal Glide in Cadmium Crystals

Hironobu NISHIKAWA

Department of physics

(Received September 5, 1987)

The $(\bar{1}\bar{1}22) \langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$ glide system was studied in large cadmium crystals by the etch pit method. Loops on formed $(11\bar{2}0)$ surfaces are the tracks of the gliding $\frac{1}{3} \langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$ screw dislocations of an unstable screw-edge-screw dislocations half-loop introduced into the crystal. A part of the dislocation network on $(10\bar{1}0)$ surfaces was the tracks of $\frac{1}{3} \langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle$ dislocations with Burgers vectors at 120° reacting to each other from networks which, together with the loops and pinned $\frac{1}{3} \langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle$ dislocations, acted as strong obstacles to the movement of $\frac{1}{3} \langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$ dislocation on the $(11\bar{2}2)$ plane. Piled up $\frac{1}{3} \langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$ edge dislocations were formed on a surface near (0001) by the concentration of stress. Pairs of etch pits were formed when $\frac{1}{3} \langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$ screw dislocations extended from a (0001) plane to a $(11\bar{2}2)$ plane. The process of production seems to be necessary to explain the pencil glide mechanism.

I. 結 言

Johonston-Gilman¹⁾が、LiF結晶を用いてエッチピット法によって数多くの測定がなされて以来、金属・非金属の結晶塑性に関する研究がなされたが、エッチピット法は電子顕微鏡に比べ分解能が非常に低いため、これを用いた研究はしだいに少なくなった。しかし結晶塑性の研究では試料全体にわたって情報を得るには、電子顕微鏡は不向きである。

高村ら²⁾は本多記念講演において、加工硬化の問題に関する当時の状況を「樹をみて森をみない」と評し、エッチピット法を用いて、fcc金属の容易すべり段階から硬化段階への遷移の必然性を明らかにした。又北島ら³⁾もエッチピット法を用いて、表面転位源の重要性を指摘した。cdのエッチピット法による多くの報告⁴⁻⁶⁾があるが、特に非底面転位を底面でとらえた研究^{7,8)}は非常に少ない。本研究はエッチピット法にて、cdの変形機構を研究するために重要な腐食孔の形態を明らかにし、結晶中に存在する欠陥の種類をみきわめる手掛かりを得るために、底面(0001)に近い面の腐食で非底面 $(11\bar{2}2) \langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$ すべりによる転位の堆積と錐面 $(11\bar{2}2)$ に拡張した転位ループ、 $(11\bar{2}0)$ 面の観察から、Westwoodら⁹⁾がLiF結晶の(100)面で見出した転位ループのトラックと同様な

転位ループを非底面 $(11\bar{2}2) \langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$ すべりにより底面に残された転位ループのトラックで見出した。又 $(10\bar{1}0)$ 面でも転位網の一部のトラックを見出したので報告する。

II. 実 験 方 法

素材として純度99.999%のcd(KK大阪アサヒメタル工場製)を用いた。素材を横型炉、窒素加圧雰囲気中で、高純度黒鉛ボートを用いて融解した後、一端より凝固させて単結晶化を行った。単結晶の大きさは $12 \times 10 \times 80 \text{mm}^3$ の角棒状で、この単結晶の方位を光像法で決定した後、硝酸を用いた無ひずみ切断機によって(0001)、 $(10\bar{1}0)$ と $(11\bar{2}0)$ 面に平行に切断した。また平滑な試料面を得るために化学研磨液(CrO_3 : 32g, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 4g, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 2g, H_2O : 100ml)を含ませた布上で研磨し、さらに、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 又は CH_3OH : 50ml, 30% H_2O_2 : 10~20ml, 60% HNO_3 : 5ml, で再研磨すると鏡面が得られた。このようにして得られた試料の $(11\bar{2}0)$ 面と $(10\bar{1}0)$ 面をA液⁹⁾で(0001)面に近い面をB液⁷⁾で腐食を試み、試料表面を光学顕微鏡で観察した。

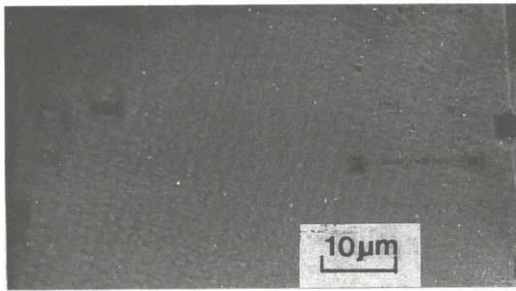
III. 実験結果および考察

Fig. 1 (b)はよく焼鈍した cd 結晶の $(11\bar{2}0)$ 面を腐食したときに現れた腐食模様を示す。このような腐食模様について、A. P. Honess¹⁰⁾が灰礫石の(010)面で観察し、いろいろな種類の鳥のくちばし腐食模様として示した。そして結晶構造から説明出来ない腐食現象であると報告した。数10年後多くの研究者¹¹⁾により、このような腐食模様が結晶表面に形成されるのは、その位置に格子欠陥(転位, 空孔群等)が存在することが確かめられた。例えば

(a)



(b)



(c)

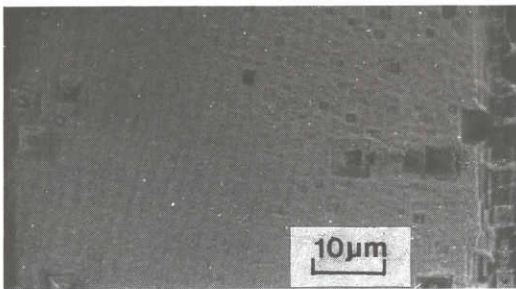


Fig. 1 (a) Sketch of "solution channel" on (010) colemanite.
 (b) Tracks resulting from the annealing-out of a dislocation half-loop in $(11\bar{2}0)$ cadmium crystal.
 (c) Tracks of dislocation half-loop were obtained after repolishing and re-etching.

Westwood ら⁹⁾は LiF 結晶の劈開面(100)で同様な腐食模様を観察し、腐食模様は劈開中に結晶表面に導入された不安定な転位ハーフループのラセン成分のトラック(tracks)であり、このようなハーフループは浅く($\sim 10 \mu$), 直径 $5 \sim 30 \mu$ より小さく、室温焼鈍により生じたハーフループであると報告した。Fig. 1 (b)に見られる腐食模様は両端がピラミッド状食凹と二つの食凹を結ぶ細い溝からなる。細い溝の深さは約 10μ , 長さ 15μ である。この腐食模様と転位との対応を確認するために、約 10μ の表面層を研磨液で溶解し去った後、再度腐食したものが(c)である。この実験から腐食模様の長さが 11μ と短くなっているが同一位置にあること、模様がハーフループであることが確認される。転位ループの発生機構について、Price¹²⁾の電顕による直接観察によれば、 $(11\bar{2}2) \langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$ すべり転位はその運動に際してしばしば交差すべりを起こし、その通過した後に不動転位ループを底面(0001)に残すと報告した。不動転位ループの形成については、 $\frac{1}{3} \langle 11\bar{2}3 \rangle$ すべり転位が運動中低いポテンシャルエネルギー¹³⁾であるとすると、運動転位は何らかの障害物に出会うと、運動を一旦停止し、熱活性化過程によって完全転位に戻り、 $\frac{1}{3} \langle 0001 \rangle$ 不動転位と $\frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 底面転位に分解し不動化して出来ると思われる。Fig. (b), (c)はバーガース・ベクトル $\frac{1}{3} \langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$ をもつラセン転位が $(11\bar{2}2)$ 面を運動し、交差すべりにより底面(0001)に形成された転位ループである。Fig. 1 (a)は灰礫石の(010)面で観察された溶解チャンネルのスケッチである。

Fig. 2 はよく焼鈍された Cd 結晶の $(10\bar{1}0)$ 面に出現した腐食模様(底の平坦なビット列と尖ったビットからなる)、尖ったビットは結合点(節)を現し、底の平坦なビット列は節から分岐する転位線の傾きを表す¹⁴⁾と考え

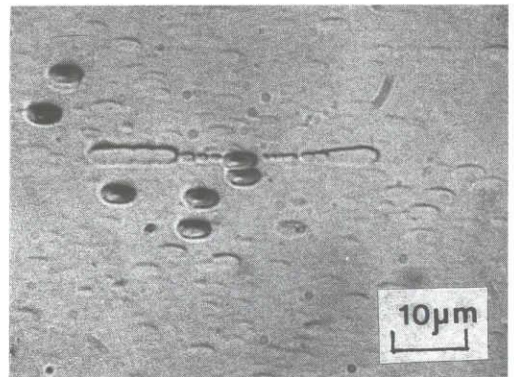


Fig. 2 Tracks of a dislocation networks on a basal plane revealed by etching a $(10\bar{1}0)$ surface. A sharp pit represents the node, and flat pits represent the slope of dislocation lines.

ると、よく焼鈍された結晶中に存在する、二次元的で安定な転位分布である転位網の一部と考えることが出来る。転位網は各転位の線張力の力学的な平衡状態で安定であり、各転位のバーガース・ベクトルは一方とは限らないので転位のすべりで、結合点を移動させることが出来ない。結合点を移動させるには、原子の拡散又は転位の上昇が必要である。図の転位網の形成については、バーガース・ベクトル $\frac{1}{3}\langle\bar{1}\bar{1}20\rangle$ と $\langle 0001\rangle$ をもつ転位が、その交点で反応を起こして $\frac{1}{3}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle = \frac{1}{3}\langle\bar{1}\bar{1}20\rangle + \frac{1}{3}\langle 0001\rangle$ という第3のバーガース・ベクトルをもつ転位を部分的に形成することがある。多数の転位がこのような反応を起こす結果、形成されると考える。よく焼鈍された Zn の底面 (0001) の電顕観察¹⁵⁾で、二次元の規則的な六角形の転位網を観察した。この観察で、転位網が結晶の端に近づくとき転位網が大きくなり、網がほぐれて、表面と交わっているのが見られる。Graham ら¹⁶⁾は Al の表面被膜と再結晶核の発生との関連から結晶のすべりがその表面状態に著しく影響をうけることを報告している。Hollomon¹⁷⁾によれば、結晶の自由表面に近いところの転位を動かすに要する応力は内部の転位を動かす応力の半分ですむから、表面は内部より変形しやすいとしている。また鈴木(秀)¹⁸⁾は電解研磨によって結晶の新しい表面がつきつぎと現れてゆくと、表面層における転位網の力学的安定がくずれ、転位の線張力によって転位網の節が表面に押し出される可能性を指摘した。以上のことから結晶表面で、転位は内部より不安定な要素をもつことになり、化学研磨されたとき、底面にネットしていた転位が $(10\bar{1}0)$ 面に押し出され、腐食により現出した転位網のトラックであると思われる。

室温以上では、非底面すべりや、多数の双晶の臨界剪断応力が底面すべりの臨界剪断応力に近づき、転位の上昇運動が容易に起こるようになると、 $(11\bar{2}2)\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$ すべり転位の運動が容易になり、塑性変形による転位密度の増加が焼鈍効果により抑えられ、双晶境界で転位の堆積が交差すべりや上昇運動によって緩和された転位群を Fig. 3 に示す。このすべり系が $(11\bar{2}2)\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$ すべりである理由は、Mg の従来報告では、 $\langle\bar{1}\bar{1}20\rangle$ 引張りでは、 $(11\bar{2}2)\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$ すべりは起こらず、 $(10\bar{1}0)\langle\bar{1}\bar{1}20\rangle$ 柱面すべりが優先すると言われていた¹⁹⁾。又双晶近傍のような特殊な応力状態にある域では、 $(10\bar{1}0)\langle\bar{1}\bar{1}20\rangle$ すべりが発生したという報告²⁰⁾があるが、 $(11\bar{2}2)\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$ すべりが Zn と Cd について明瞭に観察されていること²¹⁾²²⁾、又頼田²⁰⁾は Zn のエッチピットとすべり線の観察結果から、168-423Kにおいて、降伏時に活動する非底面すべり系は $(11\bar{2}2)\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$ だけであることを確認したことにある。

Fig. 4 (a)は底面近くの面を腐食したとき現れた腐食模様

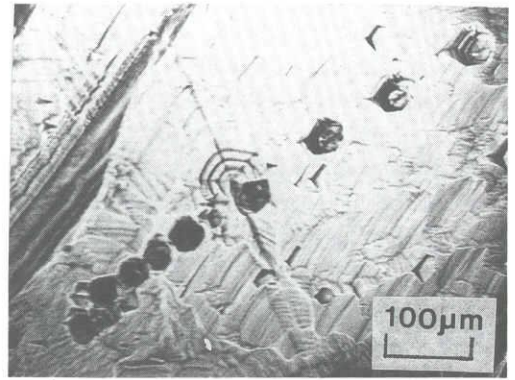


Fig. 3 Pile-up of dislocations against twin boundaries observed by means of etch pits on the surface near (0001) of a cadmium crystal.

である。左のグループの腐食凹が右のグループの腐食凹と殆ど相対的になっている半波紋状のループ群である。この半波紋状のループ群を約100 μ 研磨液で溶解し去った後、再腐食したものが Fig. 4 (b)である。これらの腐食凹が研磨、腐食を繰り返すと、その数は減少するが、各過程において、その相対的關係は変わらず、最後には腐食凹が出現しないことが確認された。この半波紋状

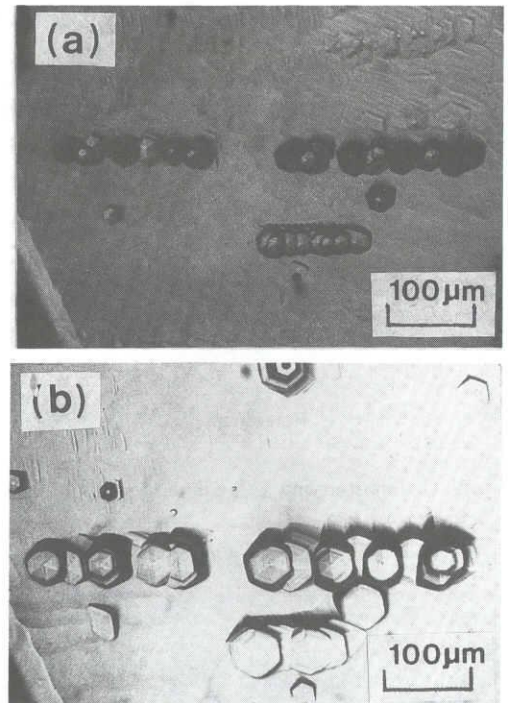


Fig. 4 (a) The pairs of etch pits formed on a surface near (0001).
(b) After repolishing and re-etching.

ループ群が形成される一つの機構として、Taylorら²³⁾が導いた pencil glide 型機構を考える。すなわち鉛筆の角柱面をすべり面とし、その稜線方向がすべり方向となるように束ねた鉛筆のうちの何本かをずらせたときに生ずる喰い違いの帯がすべりとして表される交差すべりを言う。底面に横たわる半波絞状のループ群のラセン成分が主すべり面 (0001) から折出物、不純物その他の線状または面状欠陥などの障害によって逸脱して錐面 ($11\bar{2}2$) に移行し、再び別の底面に移ると思われる。このような交差すべりは、主すべり面と交差すべり面とに働く応力がほぼ等しいことが必要である。Cd において、底面すべりの臨界剪断応力は非底面すべりに比べてはるかに小さいが、前に述べたように室温以上では、非底面すべりの臨界剪断応力が底面すべりの臨界剪断応力に近づき転位の上昇運動が容易になると、非底面すべりの転位の運動が容易になり生じた交差すべりである。

IV. 結 言

Cd 結晶の 2 次錐面 ($11\bar{2}2$) $\langle 1\bar{1}23 \rangle$ すべり転位による転位ハーフループ、半波絞状ループ群、転位網、転位の堆積が見出された。 $(11\bar{2}0)$ 面では LiF の結果と同様なトラックの形で転位ハーフループが見出され、表面層に存在する転位ループでなく結晶内部にいたるループであることが調べられた。 (0001) 面近くの面の観察では、pencil glide 型交差すべりによる転位の拡張が認められ、応力集中による転位の堆積も見出された。 $(10\bar{1}0)$ 面の観察から、底面に横たわる転位網の一部をトラックの形で見出した。

以上、エッチピット法を用いて Cd 結晶の主たる結晶面に形成された腐食模様と転位の種類について述べたが、これを基礎として、応力と温度、非底面すべりと双晶等の関係を調べ、Cd 結晶の変形機構を明らかにする必要がある。

References

- 1) W. G. Johnston and J. J. Gilman : J. Appl. Phys., **30** (1959), 1295.
- 2) 高村仁一 : 日本金属学会会報, **5** (1986), 379.
- 3) S. Kitajima and H. Kurishita : *Dislocation in solids*. University of Tokyo press, (1985), 275.
- 4) P. Kratochvil and J. Homola : Acta. Met., **14** (1966), 1757.
- 5) K. C. Blasdale, R. King and K. E. Puttick : Phys. Status Solidi, **18** (1966), 491.
- 6) H. Nishikawa and N. Mikuriya : Japan J. Appl. Phys., **9** (1970), 337.
- 7) H. Nishikawa : Japan J. Appl. Phys., **12** (1973), 1647.
- 8) 西川廣信 : 名工大学報, **38** (1986), 109.
- 9) A. R. C. Westwood, H. Opperhauser and D. L. Goldheim : J. Appl. Phys., **33** (1962) 1764.
- 10) A. P. Honess : *The Nature, Origin, and Interpretation of the Etch Figures on Crystals* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1927), P. 43, P. 61.
- 11) Keshra Sangwal : *Etching of Crystals*, North-Holland Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, (1987), P. 280.
- 12) P. B. Price : J. Appl. Phys., **32** (1962) 1750.
- 13) Y. Minonishi, S. Ishioka, M. Koiwa, S. Morozumi and M. Yamaguchi : Phil. Mag., **A43** (1981), 1017.
- 14) Z. A. Munir and J. P. Hirth : J. Appl. Phys., **41** (1970), 2697.
- 15) A. Berghezan, A. Fourdeux and S. Amelinckx : Acta. Met. **9** (1961), 464.
- 16) C. D. Graham and R. Maddin : J. Inst. Metals, **83** (1955), 169.
- 17) J. H. Hollomon : *Report of the Solvay Conference*, (1952), P. 576.
- 18) 鈴木秀次 : J. Phys. Soc. Japan, **9** (1954), 531.
- 19) H. Yoshinaga and R. Horiuchi : Trans. JIM, **5** (1964), 14.
- 20) 頼田英機 : 日本金属学会会報, **25** (1986), 1038.
- 21) N. S. Stoloff and M. Gensamer : Trans. AIME, **224** (1962), 732.
- 22) R. L. Bell and R. W. Cahn : Proc. Roy. Soc., **A239** (1957), 494.
- 23) G. I. Taylor and C. F. Elam : Proc. Roy. Soc., **A112** (1926), 337.