液体および非晶質物質の転位論

鈴木 秀 次*

1. ま え が き

Shockley が液体を「転位が密につまった固体」とみなして粘性係数を論じたのは1951年のことであり⁽¹⁾、これと類似の考えはMackenzie と Mott によってほとんど同じ時期に発表されている⁽²⁾⁽³⁾。この液体の転位模型はその後何人かの人によって発展させられており、とくに1960年の水島⁽⁴⁾と大川⁽⁵⁾の論文によって融点の問題が詳しく論じられた。しかし、液体の転位模型は大部分の液体の研究者からは亜流とみなされ、また転位論の研究者にも広く受け入れられていない⁽⁶⁾。それにもかかわらず、この問題についてこの記念号に執筆する理由は、液体および非晶質の転位論が近い将来において、格子欠陥のみならず物性全体の研究の中で最も重要なものの一つとなる可能性があると思うからである。もちろん、この問題の重要な発展は今後に期待されるものであり、この稿においては定性的な見通しを述べるのにとどまることをあらかじめご了承ください。

2. 1970 年までの液体の転位模型の発展

1930年 Debye と Menke⁽⁷⁾は液体の構造をX線で調べ、液体の微小領域内の原子配列は結晶のそれに近いであろうということを指摘した。この結果は液体の微結晶模型^{(8)~(10)}と呼ばれるものへ発展していった。第2次大戦後転位論が盛んに研究されるようになって間もなく、結晶境界は転位の壁によって表わされることが指摘され、とくに転位模型によって計算された結晶境界エネルギー⁽¹¹⁾は測定値とよく一致することが判った。微結晶模型を境界の原子配列にまで立入って考察すれば、液体の転位模型に近付くのである。

Mackenzie と Mott⁽²⁾⁽³⁾は融解エネルギーが転位模型によって計算された微結晶の境界エネルギーとよく一致することを示し、大川⁽¹²⁾は微結晶模型によって計算される粘性係数が実験値の程度であることを指摘した。しかし、液体の転位模型を始めて詳細に議論したのはShockley⁽¹⁾であった。1951年のSolvey 会議で Shock-

ley は高密度の転位を含む結晶の粘性係数を論じた。

このあと Rothstein⁽¹³⁾、Siol⁽¹⁴⁾らの議論があるが、液体の転位論の発展にとって重要なのは1960年の水島⁽⁴⁾および大川⁽⁵⁾の論文である。刃状転位の歪エネルギーは単位長さ当り

$$E = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \log(r_1/r_0') \quad (1)$$

である。ここに μ は剛性率、 b はバーガース・ベクトルの大きさ、 ν はポアソン比、 r_1 は転位の平均間隔の半分程度であり、 r_0' は転位の歪エネルギーの正しい値を与えるための切断半径で $b/3$ 程度の大きさをもっている。したがって、転位密度が高くなると単位長さ当りの転位のエネルギーは減少する。もし転位の単位長さ当りのエントロピーが転位密度とともに減少しなければ、結晶の自由エネルギーと転位密度の関係は図1のようになるはずである。これから、ある温度以上で高密度の転位を含んだ状態すなわち液体が安定になり、それより低温では転位をほとんど含まない状態すなわち固体が安定であることが結論される。

図1 転位密度による自由エネルギーの変化。

水島⁽⁴⁾、大川⁽⁵⁾およびその後の研究者⁽¹⁵⁾はいずれも上述の考えに従って議論しているが、相違は転位のエントロピーの評価にある。水島は高密度の転位が網目構造を作っていると考え、網目を構成する各転位片のバーガース・ベクトルが異なる配置を異なった微視的状态として配置のエントロピーを計算した。その他、転位芯に含まれる原子の振動数が低下することによるエントロピー増加を加え合わせている。これに対して大川は転位の強い歪場のために非調和性に起因する格子振動数の低下が起り、それに伴うエントロピー増加が最も重要であると考えた。このあと Kuhlmann-Wilsdorf⁽¹⁵⁾は転位芯に含まれる原子の振動数の減少を論じ、また Kotzé

* 東京大学教授；理学部物理学教室
Dislocation Theory of Liquids and Amorphous Materials ; Hideji Suzuki (Department of Physics, Faculty of Science, University of Tokyo, Tokyo)
1977年7月5日受理

とともに⁽¹⁶⁾に液体の転位模型から2体分布関数を論じていることを付け加えておきたい。

1960年代までの液体の転位模型は当時の転位論の状態を反映しており、現在では不満足なものとなっている。とくに転位論はもともとほとんど完全な結晶中の転位を対象として作られたものであるから、高密度の転位を含む結晶に既存の転位論を適用するだけでは定量的な議論ができないだけでなく、理論自身が矛盾を含むおそれがある。液体の転位論は1960年の水島、大川の論文をピークとして十数年の沈滞期を迎えたのはこの事情からと考えられる。

3. 最近の発展

液体の転位論は近年再び盛んになってきた。第1は2次元結晶の融解についてのKosterlitzら⁽¹⁷⁾の研究、第2は計算機実験によって転位模型を検討しようとするCotterillら^{(18)~(20)}の努力、第3は液体状態の存在は転位と本質的に結びついたものであるという観点から液体ヘリウム、凝固過程、非晶質固体の生成、液晶の存在など液体に関するすべての問題を一貫して論じようとする筆者⁽²¹⁾⁽²²⁾の試み、第4に二宮が自ら作り上げた転位の動力学的理論を取入れた転位模型の発展である。

2次元結晶の融解の転位論は3次元の場合にくらべて極めて簡単である。3次元結晶中の転位が長さを持ち、湾曲し、他の転位とからみ合い、枝分れするという複雑さがあるのに、2次元結晶中の転位は粒子として取扱い得るからである。2次元結晶の融解の転位論はしたがって現在の物理の標準的な手法で完全に解くことができる。しかし、2次元結晶はふつうには存在しない。かなり理想的とみなされる2次元結晶は特殊加工したグラフィイト(商品名グラフォイル)の(0001)面上に吸着したヘリウムの単原子層である。Kosterlitzらの理論は定性的に実験結果と一致するが絶対値で20%程度の差がある⁽²⁴⁾。Kosterlitzらの理論に改善の余地があるようにも思われるが、この場合グラフィイトの(0001)面の原子配列の影響を無視できないことの方がより重要なのであろう。2次元結晶の融解の理論は実用上の意味をもたないが、3次元液体の転位論の困難がその理論的取扱いの困難さだけにあることを示唆している点で重要である。

Cotterillら⁽¹⁸⁾は高密度の転位を結晶に入れ、弾性論の解の原子変位を与え、表面層以外の各原子の位置を緩和させて動径分布関数を求めた。転位密度がある値になると計算された動径分布関数は測定値とよく一致した。動径分布関数の転位模型による計算はKostzéら⁽¹⁶⁾によって異なった方法で行なわれたことがある。Cotterillらは次に液体の熱力学的量⁽¹⁹⁾を計算し、また融解時の転位の発生過程⁽²⁰⁾を示したりしている。液体中の転位は平

均3~4原子間距離ごとに並んでいると考えられるので、境界条件の影響を受けないようにするためにはかなり大きな結晶から出発する必要がある。Cotterillらの計算に用いられた結晶は小さ過ぎるようであり、とくに転位の発生を示す結晶は厚さが6原子層であるために特殊な転位ができやすいと考えられる。

液体の計算機実験の結果は当然Cotterillらの結果と一致するはずであるが、いずれも粒子の個数が十分に大きくないために境界条件の影響を受けて多少の差があるようである。しかし、転位を意識していない計算機実験の結果でも原子配列と運動を描いた図からは転位の存在と運動を見出すことができる。とくに上田らの2次元の計算機実験⁽²⁵⁾の結果には不均一な原子の運動が顕著である。それらは原子空孔の移動によってあらわされる鎖状拡散、数本の転位が相関をもって運動することによる渦状運動に分類できる。計算機実験の結果は液体中の原子の運動が多数の原子の間に相関をもって起こることを示しているのである。

二宮は非晶質状態および液体の転位模型を議論して多くの重要な結果を得ているが⁽²³⁾、まだ論文として印刷になっていないので、取扱った問題を列挙するにとどめる。融点、融解に伴う体積変化、拡散係数と粘性係数の間の関係、非晶質固体の低温異常比熱、非晶質金属の動径分布関数、融点の圧力依存、ガラス転移などである。

筆者の液体の転位論の概要はすでに本誌⁽²²⁾に述べてある。その後の発展はまだ論文の形で発表されていない。しかし、次節で液体の転位論の有効性を示すと思われる話題を幾つか紹介する。

4. 液体の転位論の幾つかの話題

(1) ゲルマニウム、ケイ素の融解

ゲルマニウムとケイ素は常圧のもとでは融点までダイヤモンド格子をもち半導体であるが、融解すると収縮し自由電子模型が良く成立つ金属状態になる。ダイヤモンド格子に転位を入れるとバーガース・ベクトルが大きく、式(1)であらわされる転位のエネルギーを非常に大きくしてしまう。しかし高圧下で安定な β 錫構造ではバーガース・ベクトルが減少し、また弾性定数も減少する。このため液体状態では低圧下でも β 錫構造に高密度の転位が入った方が安定であるが、固相ではダイヤモンド構造が安定なのである。もちろん β 錫構造をもつゲルマニウム、ケイ素は金属である。また β 錫構造の方が比体積が小さく、融解による膨張を入れてもダイヤモンド格子の結晶よりも収縮するのである。

(2) 液体合金

2元合金の状態図集を見ると、大部分の合金系は固相

で明瞭な相境界の存在を示しているが液相で完全に溶け合っている。固体の 2 相の界面エネルギーの大部分は界面における原子配列の不整合による歪エネルギーから生ずる。多くの場合界面に不整合転位が形成されて界面エネルギーを減少させている。液体中には高密度の転位が含まれるので、界面転位と反応してさらにエネルギーを下げ、負またはほとんど零にするものと考えられる。このため液相で 2 相共存している場合には各相は転位間隔程度の微小領域に分解して混じり合い、巨視的には 1 相になってしまう。しかし、その物性は同一成分の固相にあらわれる化合物と類似する場合が多い。もちろん固相の化合物の性質が液体の性質にあらわれない場合もある。それはダイヤモンド格子の半導体と同じ理由による。

(3) 凝固過程

結晶化は液体中の転位を掃き出す過程である。もし転位がすべり運動だけで掃き出されるならば、上昇運動を伴う場合よりもずっと速く結晶成長が起こるはずである。液体中の高密度転位は転位網を作っていると考えられ、一般に外力の下ですべり運動はできないとされてきた。しかし、3 本の転位が結合点に会しているときには、3 本の転位のパーガース・ベクトルは同一平面上にあるので、結合点がパーガース・ベクトルの面上を運動するならばすべり運動となる。結晶の成長速度はすべての結合点がすべり運動で掃き出されるときに最も速いはずであるから、この考えに従って成長速度の大きい方向を導き出そう。

面心立方結晶では結合点に会する 3 本の転位のパーガース・ベクトルは $\{111\}$ 面にのっている。各結合点はそれぞれ $\{111\}$ 型の原子面上をすべり運動で移動する。結晶成長のさい転位を動かそうとする力は熱力学的なもので成長方向に働いている。すべり面が成長方向と θ の角をなすとき、すべり方向への分力は $\cos \theta$ に比例する。結合点の成長方向への移動距離はすべり距離の $\cos \theta$ である。したがって結合点の移動速度は駆動力に比例すると仮定すると、それは $\cos^2 \theta$ に比例する。各結合点のすべり面は $\{111\}$ 面で 4 種類あるが、最も遅い結合点の移動速度が結晶の成長速度になる。図 2 は等速度線のステレオ投影図である。面心立方結晶では $\langle 111 \rangle$ 方向に成長しようとしてもすべりによる転位網の移動速度が零のものがあ

図 2 面心立方結晶の成長速度の方向依存性。

近傍で小さな一定値をとるということを除くと図 2 の通りであるといえる。

(4) 非晶質金属の生成

液体金属中の転位は絶えず熱運動によって転位網を組み直していると考えられる。冷却の途中で転位が掃き出されれば結晶になるが、急冷によって転位が掃き出される前に転位網の組み替えを伴う熱運動が凍結される温度まで冷却できれば非晶質金属となる。純金属中の転位はかなり動きやすいので非晶質金属を作るとは困難であるが、転位との相互作用が強く、その運動を妨げる合金元素を加えると生成は容易になる。またパイエルス力の大きい場合にも容易に非晶質が形成され、 SiO_2 はその代表的な例である。固体でパイエルス力の大きな Ge, Si を急冷しても非晶質にならないのは液体状態ではパイエルス力の小さな β 錫構造をもっているからである。液体中の転位の易動度は直接粘性係数に結びつくものであるから、一般に粘性係数の大きな液体ほど急冷によって非晶質になりやすい。

非晶質状態は液体中の転位の熱並進運動を凍結したものであるが、転位は並進運動をやめるとよりエネルギーの低い配列をとると考えられ、液体金属と非晶質金属の構造には僅かな相違がある。しかし、基本的な構造は同じであり、結晶化の過程などは凝固のさいの結晶成長過程と同じであると考えられる。たとえば結晶成長速度の異方性は同一であり、成長速度の大きな方向はデンドライトの成長方向と一致するはずである。

5. 今後の問題

液体および非晶質の転位論では 3~5 原子間隔に 1 本という高密度の転位を考えなければならない。これまでの転位論が数原子距離以上離れた位置の弾性的性質で最も有効であったことを考えると、液体の転位論の発展の

ために転位論自身が大きな変容を必要とすることが判る。まずこれまで転位論の鉄則と考えられてきたパーガス・ベクトルの保存が成立たなくなる。そのことを含めたもっと一般的な転位を定義し、新しい保存則を作らなければならない。

次は高密度の転位を含む結晶の振動の問題である。二宮はまっすぐな転位の振動の解を用いているが、転位網を作っている場合にどの程度まで用いてよいか今後検討する必要がある。

液体の転位論は長い歴史をもつにかかわらず、本格的な発展は今後にあるといえる。前節に述べたこともある意味では今後の発展によって得られる結論を予想したものであるともいえる。その意味で液体および非晶質状態の転位論の有効性を強調することは軽卒の謗をまぬかれないが、液体の転位論によって液体に関する諸問題を具体的に論ずる手段を与えられたのであって、その有効性を実験的に判断することが可能になったことは明らかである。

文 献

- (1) W.Shockley : *L'État solide*, Report of the 9th International Solvay Conference, Brussels, 1951, Stoops, (1952), p.431.
- (2) J.K.Mackenzie and N.F.Mott : *Proc. Phys. Soc. London*, **A 63** (1950), 411.
- (3) N.F.Mott : *Proc. Roy. Soc.*, **A 215** (1952), 1.
- (4) S.Mizushima : *J. Phys. Soc. Japan*, **15** (1960), 70.
- (5) A.Ookawa : *J. Phys. Soc. Japan*, **15** (1960), 2191.
- (6) たとえば F.C.Frank : *Physics of Metals*, 2. *Defects*, Ed. by P.B.Hirsch, Cambridge University Press, London, (1975), p.68 ; 邦訳ハーシェ 金属の物理 格子欠陥, 堂山昌男, 二宮敏行, 竹内 伸(訳), 丸善, (1976), 58.
- (7) P.Debye und H.Menke : *Phys. Z.*, **31** (1930), 797.
- (8) R.W.Gurney and N.F.Mott : *Trans. Faraday Soc.*, **35** (1939), 364.
- (9) A.Ookawa : *J. Phys. Soc. Japan*, **2** (1947), 108.
- (10) A.Ookawa : *J. Phys. Soc. Japan*, **3** (1948), 295.
- (11) W.T.Read and W.Shockley : *Phys. Rev.*, **78** (1950), 275.
- (12) A.Ookawa : *J. Phys. Soc. Japan*, **7** (1952), 543.
- (13) J.Rothstein : *J. Chem. Phys.*, **23** (1955), 218.
- (14) M.Siol : *Z. Phys.*, **164** (1961), 93.
- (15) D. Kuhlmann-Wilsdorf : *Phys. Rev.*, **140** (1965), A 1599.
- (16) J. A.Kostz and D. Kuhlmann-Wilsdorf : *Phil. Mag.*, **23** (1971), 1133.
- (17) J.M.Kosterlitz and D.J.Thouless : *J. Phys.*, **C 6** (1973), 1181.
- (18) E.J.Jensen, W.Damgaard Kristensen and R.M.J.Cotterill : *Phil. Mag.*, **27** (1973), 623.
- (19) W.Damgaard Kristensen, E.J.Jensen and R.M.J.Cotterill : *Phil. Mag.*, **30** (1974), 229.
- (20) R.M.Cotterill, W.Damgaard Kristensen and E.J.Jensen : *Phil. Mag.*, **30** (1974), 245.
- (21) 鈴木秀次 : 固体物理, **9** (1974), 409.
- (22) 鈴木秀次 : 金属学会会報, **13** (1974), 773.
- (23) 二宮敏行 : 物性研究, **24** (1975), 75 ; **26** (1976), B19 ; **26** (1976), B 61 ; **27** (1976), B 27.
- (24) R.L.Elgin and D.L.Goodstein : *Monolayer and Submonolayer Helium Films*, Plenum Press, New York, (1973), p.35.
- (25) 船越満明, 上田 顕 : 物性研究, **26** (1976), B 85.