格子欠陥

竹 内 伸*

1. はじめに

過去約 10 年ぐらいの間に、主として金属の格子欠陥の分野で達成された進歩と発展を回顧し、将来の展望を行うのが目的である。ここで対象とするのは点欠陥と転位に関する基本的な問題であり、不純物そのものは対象としない。また格子欠陥の関与する巨視的な現象である拡散現象や塑性も他の項で取り扱われるのであまりふれない。それでも、筆者の限られた知識の範囲で格子欠陥全般の問題を完全に論じることは困難であり、独断と偏見をある程度お許し願わねばならない。なお、点欠陥に関する記述は蔵元英一(九大応力研)、山本良一(東大工)両氏のご意見を参考にさせて頂いた。両氏に感謝の意を表する。

2. 点欠陥の基本的問題に関する進歩

金属中の点欠陥に関する最も基本的問題は、原子空孔、格子間原子、あるいはそれぞれの複合体の形成エネルギー、形成エントロピーおよび移動のエネルギーがどのような値をとるかという問題である。これらの値は、それぞれの金属の原子拡散、回復などの熱的過程を支配している重要な基本量である。

よく知られているように、金属中に熱平衡状態で存在する点欠陥は、通常原子空孔以外は無視できる量なので、高温での熱平衡濃度の測定から原子空孔の形成エネルギーを求める試みが 30 年来続けられて来た。特に、急冷によって凍結された原子空孔の濃度を電気抵抗で見積り、急冷過程で生じる種々の効果を補正して、形成エネルギー、形成エントロピーを精度よく決定する試みは近年まで続けられてきた。

すでに 10 年以上前になるが、点欠陥に関わる基本量を求める新しい技術として(1)陽電子消滅実験および(2)超高圧電子顕微鏡その場観察が利用されるようになった。

* 東京大学教授；物性研究所

Lattice Defects; Shin Takeuchi (Institute for Solid State Physics, The Univ. of Tokyo, Tokyo)

Keywords: lattice defect, point defect, dislocation, electron microscopy, Peierls stress, dislocation core structure

1987 年 3 月 9 日受理

た。陽電子消滅実験は、金属試料内に打ち込まれた陽電子が原子空孔にトラップされて、そこで消滅する現象を利用する。消滅の際に放出される γ 線のエネルギー分布の形をドップラー効果を用いて測定すると、陽電子が原子空孔で消滅した割合を求めることができる。したがって、金属中の陽電子消滅の温度依存性から、原子空孔の形成エネルギーが求められる。高温の熱平衡状態での原子空孔濃度の測定法としては、Simmons-Balluffi の古典的方法に比べて簡便であるため、多くの金属に適用された。種々の金属に関する原子空孔の形成エネルギーの測定値は Wollenberger(*Physical Metallurgy*, Ed. by R.W.Cahn and P.Haasen, North-Holland, Amsterdam, (1983), p.1139)によってまとめられている。

陽電子の寿命の変化からは原子空孔の回復の挙動に関する情報が得られる。1970 年代の終りに、低温照射によって導入された Fe 中の原子空孔が約 200 K 付近で回復するらしいことが、陽電子の寿命測定からヘルシンキのグループに続き、東大、九大のグループにより発表された(第 5 回陽電子消滅国際会議(山中湖))。この回復のステージ(活性化エネルギーは約 0.56 eV[†])が果たして原子空孔の回復ステージであるか否かは、いわゆる Stage III の問題として、低温照射したすべての金属に共通した 20 年来論争の続いた問題と関わっている。シュツットガルトのグループは、Stage I が準安定なクラウディオンの回復、Stage III が安定な格子間原子の回復で、Stage IV が原子空孔の回復であるとするいわゆる 2 格子間原子モデルを主張し続けており、他の多くのグループは、現在では Stage I が安定な格子間原子の回復、Stage III が原子空孔の回復で Stage IV はクラスターの回復であるとする 1 格子間原子モデルを支持している。陽電子消滅の実験は強力に後者のモデルを支持することになったのである。

Stage III の問題に関連して、低温で比較的重照射した金属中に生じる格子間原子の構造を、X 線の Huang 散乱を用いて決定する試みがユースリッヒのグループで 1975 年に始めて成功し、その後原研のグループなどの実験により、fcc, hcp 中の格子間原子が低温で dumbbell 型構造をとることが確認された。この実験により、少な

[†] 1 eV $\approx$ 1.6 $\times 10^{-19}$ J.

くとも比較的照射濃度が高い時には、1 格子間モデルが正しいことが確立したのである。しかし、Fe の Stage III に関しては、シュツットガルトのグループが磁気余効の実験から回復する欠陥の対称性を求め、それが原子空孔ではあり得ないことを主張しており、完全に決着がついたとするには時期尚早であろう。

格子欠陥の移動のエネルギーに関しては、超高圧電子顕微鏡で試料を電子線照射し、生成する 2 次欠陥の挙動をその場観察し、その結果を解析して求める方法が、我が国の研究者によって開発され発展した。照射で発生する格子間原子ループの密度の温度依存性から格子間原子の移動の活性化エネルギーが求まり、ループの面積変化から原子空孔の移動のエネルギーを導出することができる。これらの解析には、不純物の効果や、照射誘起拡散などの影響を正しく評価しなければならない解析上の問題点はあるが、比較的簡便なユニークな方法として注目されて来た。

照射を利用した格子欠陥の研究、照射による損傷の研究、特に微小クラスター形成の研究、また重照射に伴う特異な現象の発見やその解析は、格子欠陥に関連した近年の重要な発展であるが、これらの問題に関しては本シリーズの桐谷による解説を参照されたい。ここでも電子顕微鏡が主要な手段として利用されている。

原子空孔と合金元素との複合欠陥の問題、すなわち原子空孔-合金元素の結合エネルギーを求めることも点欠陥の基本的な重要課題である。京大グループの陽電子消滅を利用した実験、阪大のメスバウアー効果による研究などにより着実な成果が得られている。この問題には最近 PAC と呼ばれる新しい技術が適用され、より確実な情報が得られつつある。PAC (摂動角相関法) というのは、カスケード崩壊を起す放射性同位元素が、第 1 回目の γ 線放射と第 2 回目の γ 線放射との間の中間状態で、核と周囲の電子系との超微細相互作用で生じる核スピンの方向の乱され方を測定することにより、メスバウアー測定と同様の局所状態の情報を得る方法である。感度が高いため、微量の不純物(放射線核種)と点欠陥との結合状態などに関して有用な知見が得られる。また、正ミュオン (μ^+) の原子空孔による捕獲現象も、原子空孔の研究に利用され始めている。

3. 点欠陥研究の展望

Stage III の問題など基本的な問題も依然として議論が続いている。その大きな原因が、点欠陥の挙動が、特にその濃度が低い場合には、不純物や他の欠陥の影響を受け易いという点にある。したがって、今後も試料の一層の高純度化の努力が必要であろう。さらに、同一試料について、併行して複数実験技術をいくつかの研究グルー

プで適用して、総合的に実験結果を検討するという国際的な共同研究の推進も問題解決への道であろう。

点欠陥のクラスターに関する確実な知識はまだ非常に乏しい。高分解能電子顕微鏡を用いた格子像観察によって、どの程度のクラスターまで、その構造を含めて確実に検出できるようになるかは今後の 1 つの課題である。

正ミュオン捕獲実験、PAC など新しい核的手段も、特定の問題の解決には重要な役割を果たして行くことが期待される。

前節では、金属中の点欠陥の構造やエネルギーを理論的に導出する研究についてはふれなかった。それは、近年特に際立った成果が得られているとは考えなかったからである。この種の研究は 20 年以上前から試みられており現在は過渡期を迎えているといえよう。半経験的中心ポテンシャルに頼った初期の時代から、格子系のエネルギー計算はこれに頼り電子系のエネルギーを擬ポテンシャルなど第 1 原理的な手法を適用した時代を経て、現在では格子系、電子系を同時に取り扱う self-consistent 手法の適用の時代に入ったといえよう。最近はこの種の計算技術は電子計算機の大規模化、高速化に伴って著しく進歩しており、近い内に、簡単な格子欠陥については精度の高い理論計算が行われることが期待される。

4. 転位に関する基本的問題に関する進歩

転位に関する基本的問題には、転位芯の構造、パイエルス・ポテンシャルの大きさ、転位と欠陥との相互作用などのほか、種々の動的な性質が含まれる。しかし、マクロな塑性現象については他の著者によっても取り扱われるので、ここでは動的性質の内、おもにごく基本的な問題のみを対象とする。なお、転位の問題は、いろいろな種類の結晶に共通した側面が多いので、対象は必ずしも金属にこだわらないことにする。

(1) 転位芯の構造

転位という概念が誕生してから、長い間転位芯はブラックボックスとして取り扱われてきた。それがブラックボックスではなく詳しい議論の対象となったのはここ 10 数年であり、それを可能にしたのは (a) 高分解電子顕微鏡の発達と (b) 電子計算機の高速化である。

格子欠陥の研究手段として、電子顕微鏡は点欠陥よりも転位の問題の解明により大きな役割を果たして来た。格子像観察の時代に入る以前の 1970 年代に、まず、ウィーク・ビーム法を用いた転位の中心付近の観察から、転位の部分転位への拡張の様子に関して多くの知見が得られた。拡張幅から積層欠陥エネルギーの精度のよい見積り、その場観察による拡張転位の上昇運動機構の解明、fcc 合金の積層欠陥エネルギーの温度依存性の測定(名

大グループ), 金属間化合物結晶中の転位の分解状態の解明などである。転位のウィーク・ビーム観察が最も大きなインパクトを与えた事柄は, 4 配位結合をした半導体結晶中の転位が, すべてショックレー部分転位に拡張している事実が明らかになったことであろう。その結果, 半導体結晶中の転位の電子状態, 易動度などの解釈に大きな変革をもたらしたのである。半導体(おもに Si)中の転位に付随した電子レベルに関しては, モスクワのグループ, ケルンのグループ, 東北大のグループなどで種々の実験手段を用いた研究が行われており, 理論計算も試みられているが, まだ相互の意見のくい違いは甚だ大きい。重要な論点の 1 つは, 転位芯のダングリング・ボンドが再構成を起しているか否かにある。

格子像により転位芯の原子構造を直接見る試みは, 格子定数の大きい半導体結晶を中心に, ここ 10 年来かなり研究が行われている。しかし, 格子像で転位を観察するには技術的困難さ(観察域に転位を含む確率が小さいこと, 転位が膜面に垂直である必要があることなど)のため, まだ十分な成果が挙がっているとはいえない。むしろ今後に大きな期待がかけられる研究といえる。

転位芯の原子構造を, 結晶の原子モデルを用いて, 計算機シミュレーションによって解明しようとする試みは, すでに 1960 年代から始められた。本格的なシミュレーションは, 電子計算機の高速化が進んだ 1970 年代から盛んになり, bcc 金属, イオン結晶, hcp 金属, 金属間化合物中の転位などについて研究が行われた。中でも bcc 金属中の転位については多くのグループで研究が行われ, 転位芯の特徴, それと塑性との関係などが論じられ, bcc 金属の低温塑性の特徴の解釈に大きな寄与があった。ただし, これまで行われたほとんどのシミュレーションは, 半経験的原子間ポテンシャルを用いた計算であり, ある場合には結果がポテンシャルの形に敏感に依存することを考えると, 得られた結果は必ずしも信頼性の高いものではない。このようなモデルの限界から, 中心力ポテンシャルを用いたこの種の研究は近年はあまり行われなくなり, 現在は, 電子論に基づくより信頼性の高いシミュレーションへ向けての胎動期にあるといえる。この事情は点欠陥の場合と似ている。

(2) パイエルス・ポテンシャル

実用金属の室温強度との関連は少ないが, パイエルス・ポテンシャルあるいはパイエルス応力は, 転位の運動に関わる最も基本的な量である。パイエルス応力を実験的に評価する方法は (a) 極低温降伏応力の外挿法, (b) 内部摩擦法の 2 つの方法がある。前者は, 量子効果(後述), 不純物効果などの問題を除けば信頼性が高い方法である。bcc 金属の低温強度に関しては, 試料の高純度化の努力, 異常な現象の認識などが行われ, 信頼性の高いデータ

が得られた。その結果, らせん転位のパイエルス応力が多くの変移金属で $5 \times 10^{-3} G$ (G : 剛性率) の程度であることがこの 10 年間で確立した。一方, 振動応力下で, 転位がパイエルス・ポテンシャルを乗り越えて往復運動する過程で生じる緩和損失内部摩擦ピークからパイエルス・ポテンシャルを求める方法は, 古くから fcc 金属のボルドニー・ピークの解釈として知られている。転位を導入した高純度 bcc 金属で観測される γ ピークと呼ばれる内部摩擦ピークが, らせん転位に対するボルドニー・ピークに相当するものとする, 塑性変形実験から得られる情報とよく一致することが, シュツットガルトのグループなどによって明らかにされ, bcc 金属のらせん転位の問題はこの 10 年ではほぼ解決した。それに対し, らせん転位上のキンクや刃状転位に対するパイエルス・ポテンシャルは著しく小さいものであるという事実も, 高純度試料を用いた内部摩擦実験から筑波大のグループによって解明されている。fcc 金属に関しては古くからボルドニー・ピークが観測されていて, その解析から得られるパイエルス応力は $10^{-4} G$ とかなり大きい。この値は高純度 fcc 金属の極低温の降伏応力の値とは明らかに矛盾していて, fcc 金属のパイエルス応力の値は未解決である。

転位芯の構造に関する計算機シミュレーションと同時に, パイエルス応力を転位の原子モデルを用いて求める試みは, 1970 年代からおもに bcc 金属について試みられてきた。らせん転位のパイエルス応力が刃状転位のパイエルス応力よりも桁ちがいに大きいこと, 特異な方位依存性を示すことなど実験事実を定性的に説明する結果が得られているが, その定量性については, 信頼性に乏しい。転位の運動のシミュレーションには, 原子数の多い大きなモデルを必要とするので, 現在でも一般になかなか困難である。

(3) 転位の運動の素過程

転位の運動に対するイントリンシックな抵抗として, 上記のパイエルス・ポテンシャルのほか, フォノンや電子による摩擦が知られている。摩擦力の超音波吸収による測定や, 摩擦の機構についての理論的研究は 10 年前までにすでにかなり進展しており, この 10 年間で特に大きな発展が行われてはいない。それに対し, この 10 年間に転位の運動に対する量子効果を示す実験が, 固体ヘリウム, イオン結晶, bcc 金属の極低温塑性の実験から, 我が国の研究グループによって報告された。特に, 一連のイオン結晶に関して, 極低温で降伏応力が温度依存性を持たなくなる現象は, 転位がパイエルス・ポテンシャルをトンネル効果で通過する機構で, 少なくとも定性的にはよく理解されている。

1970 年代から, 高純度の各種 bcc 金属単結晶が作成

されるようになり(九大グループ、筆者ら、シュツットガルトグループ、東北大グループ)、低温塑性の精密な実験が行われた。実験結果は、線張力近似に基づくパイエルス機構の理論とほぼ一致するのであるが、シュツットガルトのグループは高温の漸近形の解析は必ずしも理論的予測と合致しないことを示している。いずれにしても、bcc 金属に関しては、塑性実験と転位理論をかなり詳細に対比、検討することが可能な時代になったのである。

それに対して、fcc 金属、特に固溶体合金中の転位の運動については、依然としてすっきり解釈できない部分が残されており、事態はひと昔前とは逆になった。fcc 希薄合金の塑性の熱活性解析の結果は、定性的および定量的に、単純な点障害理論とは矛盾する点が多いことが認識されるようになり、fcc 金属の固溶体硬化機構が見直され始めたのである。一方では、稀薄合金に関する転位による内部摩擦の測定から、転位と溶質原子との相互作用を求める地道な努力も広島大のグループなどで行われている。

半導体結晶中の転位の挙動については、東北大グループの高純度 Si 中の転位の易動度に関する、理論とよく一致するきれいな実験、易動度におよぼす不純物効果の解明など、実験面で大きな進歩があった。古くから知られているドーピング効果については、転位芯の状態の理解の進展と共に、近年新しい機構が提唱されている。Ⅲ - V 族化合物半導体の発光素子の劣化問題にからんで、転位の異常増殖が 1970 年代に大きな話題になった。この現象は、無輻射再結合促進欠陥反応と呼ばれる半導体やイオン結晶に特有の機構で解釈されてきた。その後、筆者のグループでは種々のⅢ - V 化合物や Si 中の転位のこり運動に対する励起促進効果を観測し、この現象の普遍性が認識された。しかし、そのミクロな機構は完全に解明されたわけではない。

NaCl 構造のアルカリ・ハライド結晶およびⅡ - VI 化合物結晶中の転位が、非常に大きな静電荷をもってこり運動することが分かったのもここ 10 数年のことである。この原因も十分理解されていない面がある。

5. 転位の研究の展望

今後、解明すべき最も基本的な課題は、転位芯の構造とそれが関与する諸問題である。転位芯の原子構造の実験的解明には高分解能電子顕微鏡が最も有力な手段である。もちろん刃状成分しか観察できないという制約はあ

るが、現在までに行われた研究はごく限られており、高分解能電顕が転位芯の研究にはまだ十分活用されていないという感が強い。特に、金属間化合物中の転位や、六方晶金属中の $a+c$ 転位のように、バーガース・ベクトルの大きな転位の芯構造は高分解能電顕観察の格好の研究テーマである。らせん成分をもつ転位芯の原子構造は、収束電子線回折法を用いて転位芯近くの構造の点群を調べることにより、原理的にはかなりの情報が得られる筈である。この手法は bcc 金属中のらせん転位に対して試みられているようであるが、まだ成果は挙がっていない。self-consistent な方法で、理論的に転位芯構造やその電子状態、さらにパイエルス・ポテンシャルを求める研究も、転位は点欠陥に比べてスケールの大きな欠陥なので現状ではかなり困難であるが、スーパーコンピュータの進歩と共に将来は可能になるであろう。

転位のミクロな運動過程は、透過電子顕微鏡のその場観察により過去 20 数年に亘り解明されて来た(名大グループ、阪大グループなど)。しかし、ミクロな過程とマクロな塑性との関連に関してはまだ不明な点が多い。例えば、転位の増殖過程や、クリープ変形における回復過程などである。いわば、ミクロとマクロの中間のセミマクロのスケールでの転位挙動の解明は、結晶塑性を完全に理解する上での残された重要問題であり、そのアプローチの手法開拓が課題であろう。転位の運動に関する理論的な面では、熱活性化運動の厳密な理論的取り扱い、転位の運動に対する量子効果の理論などが課題である。

研究対象という点からは、転位の研究が歴史的に実用金属を中心に行われて来ており、近年は半導体結晶中の転位も関心を持たれてはいるものの、セラミックスなど種々の化合物結晶中の転位の研究は全く未開拓と言ってもよい状況にある。水を含む石英結晶が極端に軟化する現象や、光塑性効果など、金属には見られない興味ある現象も見出されており、化合物結晶中の転位に関する研究は将来に大きな可能性を残している。

6. お わ り に

筆者の能力不足とスペースの関係から、言葉の足りない箇所が多くなってしまったこと、また取り上げるべきいくつかの重要な問題に言及できなかったことをお詫言したい。なお文献の引用をすべて省略したのは、引用を行っても片手落ちの中途半端なものになることを恐れたからで、この点もご諒解頂ければ幸いである。