

非晶質金属構造のモデル

東大理 二宮敏行

非晶質金属は急冷あるいは低温下地への蒸着により得られるが、その回折パターンは殆んど物に依らず共通な特徴を示し、非晶質構造に特有の乱れた構造を反映している。その干渉関数は、液体のものとかかなり似ているが、一般に非晶質のピークの方が鋭くなっており、また、第2ピークが分裂している^{1), 2), 3)}

非晶質金属構造のモデルとしては、これまで microcrystalline model および dense random packing model がよく調べられている。

1. Microcrystalline model¹⁾

このモデルは、非晶質金属のハローのピークの位置が、ほぼ結晶の Bragg 反射に対応していることから考えられたものである。ハローになるのは、もちろん、微粒子のサイズ効果である。

干渉関数は、普通、Debye の式

$$I(K) = \sum_{i,j} f_i f_j^* \sin K r_{ij} / K r_{ij}$$

を使って求められるが、和を一つの微粒子内でとるため、微粒子間の干渉は無視されている。上式に、さらに、歪の効果などをとり入れるため Debye-Waller factor $\exp(-\langle u^2 \rangle K^2)$ をかけるなどして得られた干渉関数が実験と比較されているが、実験との一致は余りよくない⁴⁾。

この不一致を救うため、半導体では種々の type の lattice が混じっているものとして解釈しようという試みも多くなされているが、あまり成功していないようである。

不一致の原因の一つの可能性として考えられるのは、微粒子間の相関を無視したことである。しかし、microcrystalline model 自身は、この相関をどのように取り入れるべきかの criterion を与えないため、この方向は、あまり調べられていない⁵⁾。

二宮敏行

2. Random Packing model

このモデルは現在もっとも広く受け入れられているモデルである。

剛体球の dense random packing (DRPHS) についての研究は計算機実験で、ある基準のもとに球をつめることにより行われている。

たとえば、Ichikawa⁶⁾ は、3つの球(直径 σ) の中心間距離が $k\sigma$ より小さいとき (k : parameter) にその上に接触するように別の球を持ってくるという process をくり返すことにより assembly をつくり上げた。その結果見出されたことは

a) parameter k を 1.06, 1.2, 1.3, 1.4, 1.6, 2.0 と変えた時, packing fraction は 1,500 球の系で 0.492, 0.502, 0.510, 0.533, 0.592, 0.627 と変化する。これは、 k が小さい時, void が出来ているためと考えられる。

b) pair distribution function, interference function については、全体の形、とくに、第2ピークの分裂に関して、 $k = 1.2$ の時、実験と良く合う curve が得られる。等である。

一方、Bernal⁷⁾ は ball-and-spoke model をつくることにより、球の中心を結んで得られる polyhedron として次の5種類により全体が構成されていることを示した。a) tetrahedron, b) octahedron, c) trigonal prism d) tetragonal dodecahedron, e) Archimedian antiprism である。このうち、c, d, e の3者が非晶質に特徴的なもので100球ごとに 12.8, 12.4, 1.6ケの割合で現われる。これらはまた5個の球の上にもう一つの球が乗っている形の部分を持ち、Voronoi polyhedron の5角形の面を与えている。これらの laboratory-built random packing model はその構成要素として上記の Bernal の polyhedron あるいは Voronoi polyhedron を与えているが、逆に、これらの polyhedron がどのように集まって bulk size の assembly になるのかについての information を与えていないようである。これは Ichikawa の見出した void の形成、すなわち、packing fraction の k 依存性と関連していると考えられる。

なお、上の2つのモデルに共通する問題として、これらのモデルの与える干渉関数の第1ピークの高さが、実験で得られるものよりかなり低いことが指摘されている⁸⁾。これは、実際の非晶質金属の構造は DRPHS よりもう少し規則性が高いことを示していると考えられるし、また、microcrystalline model の立場では微粒子間の相関が無視出来ない

ことを示していると考えられる。

3. 転位模型

このモデルでは、非晶質構造を非常に多数の転位（3～4原子距離おき）を含んだ結晶とみる。この立場からの構造の研究は、2体分布関数が距離の小さい所で computer simulation⁹⁾で与えられているが、上の2つのモデルに比べれば研究は進んでいない。たゞ、2節の終りに挙げた問題点に関連して、転位模型が microcrystalline model や DRPHS 模型とどのような関係にあるかを示しておきたい。

a) 転位の両側の結晶は少し歪むとともに、互いに傾いている。その傾きはバーガーズベクトルで与えられる。微粒子モデルとの関係でいえば、微粒子間の相関をとり入れる criterion がバーガーズ・ベクトルの分布で与えられることになる。両側の傾きにより、おのおの側の逆格子点がずれるが、このずれが逆格子点の広がりより大きければ、両側は独立な微粒子として振る舞い、重なっていれば、両側の干渉によりピークが鋭くなる。すなわち、逆格子点によって effective な微粒子サイズが異なることになる。

b) DRPHS モデルで Bernalが見出した trigonal prism, tetragonal dodecahedron はそれぞれ screw あるいは 60° dislocation の芯構造として期待されるものになっている。したがって、転位模型は、微結晶の粒界構造が DRPHS 的な配置になったものを与えていると云えるだろう。

[文 献]

- 1) G. S. Cargill, III, Solid State Physics, Vol.30 (1975) p.227
- 2) 日本金属学会会報, Vol. 15, No.3 (1976) 特集, 非晶質金属の特性
- 3) 鈴木謙爾, 日本物理学会誌 Vol. 31, No.7 (1976) 最近の研究から
- 4) G. S. Cargill, III, J. Appl. Phys. 42, 12 (1970)
- 5) F. L. Galeener and M. M. Rodoni, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, ed. Stuke and Brenig (Taylor & Francis, London 1974) Vol.1, p.101
- 6) T. Ichikawa, Phys. stat. solidi (a) 29 (1975) 293
- 7) J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. A280 (1964) 299
- 8) J. Dixmier, J. de Physique 35 (1974) C4-11
- 9) E. J. Jensen et al., Phil. Mag. 27 (1973) 623

質疑討論

松田 $\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n$ の computer-experiment では微結晶らしきものはうかがえないが？

紀本 Co の電子線回折の異常性が，多重双晶モデルで説明できるが？

樋渡 非晶質では 2nd peak が double peak になり，液体にはないがその相違は？
構造的違いか，lattice vibration など で説明できるか？

二宮 はっきりしないが非晶質固体は液体を固めさせたものではない。

2nd double peak の位置は liq. と違わない。

dislocation core \rightarrow random packing

吉田 $K=0$ では 1st peak が発散するのでは？

二宮 $u_i = \square \vec{b} + \circ$

第二項の b に関して nonlinear な term がきき， $K=0$ でも余り大きくなるらない。

紀本 Stacking fault が数 10 Å 位の size でも見えるが

二宮 stacking Fault は，歪みのエネルギーを小さくするため出来る。

microcrystal では，歪みのエネルギーは始めから小，

size が小さければ，stacking fault より dislocation の方が起りやすいと思う。

戸田 20% の不純物の役割？

二宮 polyhedron の安定化，i. e. dislocation core に入りこみ dislocation を安定化。

蓮 dislocation の間かくが 5 位でも見たとき crystal と見えるか？

amorphous に見えるのでは？

大川 dislocation center ではわからないが，center から 2, 3 ケ離れた所の topology は結晶と同じ。

蓮 $\alpha = 5$ では crystal と見えないのでは？

Bernal の model で，5 ~ 6 コの collineate した粒子が連動して Brownian motion \rightarrow 早い diffusion が起る。

この時 Glide line は linear でなく curvature を持つ。

視覚的には amorphus と見えるのでは？

大川 どちらの側から見るかによる。crystal 側から見ても Gitterkonstante も Bulk の

時のものから変わる。

小川 dislocation が多いとき, basic lattice structure が決まる。

二宮 F.C.Cでは

B.C.C→ coreの変化が f. c. cより複雑

diffraction patternで $bK \perp \vec{b}$ 以外を切れば F. C. Cに似る

松田 試料の大きさ, 材料としての特性

二宮 厚さ数mmのリボン

Critical shear stress 大, 変形がちよっと大となるところわれる。

耐蝕性非常に大。