

Title	5.固相への転移からみた液相のとらえ方(昭和51年度基研長期研究計画「配位相転移の研究」拡大世話人会)
Author(s)	大川, 章哉
Citation	物性研究 (1976), 27(2): B21-B26
Issue Date	1976-11-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/89233">http://hdl.handle.net/2433/89233</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

固相への転移からみた液相のとらえ方

学習院大理学部 大川 章 哉

1. 液体の転位モデル

融点近傍における液相を固相と区別する模型理論としての転位モデルは、W. Shockley (1952) によって始めて提案された。模型理論としての転位モデルに好都合なことは、(i) 液相における長距離規則度の欠除、(ii) 液相における粘性流動、が格子欠陥としての転移の幾何学、ならびにその運動によって、無理なく説明されるという点にある。

大川は、初期に微結晶モデル<sup>1)</sup>を、後に転位モデル<sup>2)</sup>によって、主として固液相転移を考察した。なお、始めのモデルから後のモデルへの切り換えの参考となったことは、bubble raft modelによる観察<sup>3)</sup>での次のような特徴である。すなわち、空格子点、転移、結晶粒界など一般の格子欠陥について、熱運動を模倣した振動状態で、低温で sharp な構造のものが、高温では diffuse な構造に変換される、といった特徴があることである。

最終的な転移モデルで仮定されたことは、

- a) 転位の歪場を局所的とせず、一様化したこと。
- b) 長波長の横波モードを非周期的としたこと。
- c) 短波長の横波モードの vibration softening を考慮したこと。

等である。その結果、固液相転移の融解エントロピーは  $\Delta S_0 \approx 1.5k$  となり、その大部分は仮定 (c) に基づくものであった。

2. 転位の起源、その問題点

格子欠陥分野での転位理論については、結晶塑性の理解に向けて長足の進歩をとげ、理論と実験との対比において良い対応が得られるようになった。それにもかかわらず、一切の機械処理を経ない、いわば処女結晶に転位が存在する理由、つまり「転位の起源」の問題は未解決のままに残されている。因に、結晶内に存在する転位密度  $N \text{ cm/cm}^3$  については、熱力学的な期待値が 0 と予想されるのに対して、融液より引上等によって得られる金属結晶中での転位密度はふつう  $10^5 \text{ cm/cm}^3$  以下にはならない。

さて、転位の起源については、古くに Seitz (1950) ならびに Frank (1950) が、いわゆる 2 次欠陥説を暗示して以来、それが一般の定性的な説明として受け入れられてきた。これは、結晶中に含まれる空格子点が、温度降下とともに過剰となり、刃状転位に変換されるとするものである。しかし、この説では、定量的に上述の  $10^5 \text{ cm/cm}^3$  を説明することはできない。

2 次欠陥説で注目すべきことは、凝固直後の結晶は転位を全然含まない完全結晶である、といった暗黙の仮定の上に立脚していることである。言葉を変えていえば、結晶内への転位の導入は、いわば後天的なもので、固相発生の時点、つまり凝固現象とは一切関係がない、といった前提に立っている。その意味では、転位の起源としての 2 次欠陥説は説得力に欠けるものと考えられる。

固相発生の時点で完全結晶に準ずるものが得られるというのは、どちらかといえば、気相成長ないし溶液成長といった方法で得られる結晶についての常識である。その意味では、そのような状況下での常識を、融液成長といった異なる状況下に安易に持ちこんだ感がある。

### 3. 転位の起源，液体転位モデルの適用<sup>4)</sup>

結晶成長分野において、気相成長ないし溶液成長といった希薄環境相での理解はかなり進んでいるが、融液成長つまり凝固過程といった濃厚環境相での理解はひじょうにおくれており、ほとんど定説らしいものがない。その理由は、そもそも液相と固相とのちがいが何であるか、といったことについて定説のないことに起因している。そのために、何がどうなれば液相が固相になった、といった判断もできないわけで、結晶成長の過程の進行する場所としての固液界面層の設定もできないことになる。

ここで、実験事実として融解エントロピー  $\Delta S$  と凝固過程の特徴との関連にふれておこう。比較的  $\Delta S$  の大きい系では、一般に希薄環境相での成長理論を準用することができ、固体はしばしば低指数面でかこまれた明瞭な晶相を示す。それに対して、 $\Delta S$  の小

---

\* (前頁) Si, Geについては、転位を全く含まない結晶が容易に得られる。また、金属についても、最近の技術の進歩で無転位の結晶が得られるようになった。この点についての詳論はこの場では省略することにする。

さい系では、希薄環境相での成長理論は全く適用できず、また固液界面も決して低指数面とは一致しない。転位の起源が問題となる系は、後者である。

融解エントロピー  $\Delta S$  は、便宜的に

$$\Delta S = \Delta S_0 + \Delta S_e$$

の形で表わされる。 $\Delta S_0$  は、原子または分子の重心配置の乱れに伴う寄与で、あらゆる系について考えられる。これに対して、 $\Delta S_e$  は異方性分子の方位配列の乱れや、変形する分子については分子形態の乱れに伴う寄与である。 $\Delta S_0$  は、液相での長距離規則度の欠除に対応する。

希薄環境相での結晶成長と濃厚環境相での結晶成長とで区別されるもう一つの特徴は、原子または分子が次々と結晶格子に組み込まれるときの要素過程の様相である。前者では、個々の原子が、他の原子とは一応独立に、一個ずつ次々と結晶格子に組み込まれるといった過程のくり返しになる。これに対して、後者では、既に格子状に組み込まれたものの近傍にある多数の原子、例えば短距離規則度の状態にある集団原子が、集団的に格子配列といった規則状態に変換されるものとするのが自然である。

以上を要約すると、

- a) 短距離規則度の状態にある集団原子の再配列過程を要素過程として、
- b) 新たに、長距離規則度のある構造の発生

が、融液固化過程の最小限の規程と考えることができる。

ここで、先に述べた液体の転位モデルを転用することは極めて自然と考えられる。つまり、転位の移動そのものは(a)項の規程を代表するものであり、正負転位対の合体消滅過程は(b)項の規程を自然に満足することになるからである。

この考えに従えば、前節(2)で述べた転位密度の実験値は、実際の凝固条件の下で、完全に合体消滅することができずに残存した転位密度と了解することができる。その理論値は、概算で  $10^3 \text{ cm/cm}^3$  以下とはならないことが示される。

最後に、固体中の転位の生因の説明として、そもそも液体の中に転位が存在していたと仮定する、といった立場で考えると、一見意味のないことのようにみえる。ここでの話は、むしろ液体の転位モデルから出発すれば、従来困難とされていた固体中の転位の

大川章哉

起源が、極めて自然に了解されるといった側面を述べたつもりである。その意味において、転位の起源は一応別としても、液体の転位モデル自身が、液体の他の側面での諸々の考察と何らかの接点を持つことが出来ればと、希望しているものである。

- 1) Bulletin of the KOBAYASHI Institute of Physical Research 2 (1952) 45.
- 2) Journal of the Physical Society of Japan 15 (1960) 2191.
- 3) Journal of the Physical Society of Japan 10 (1955) 970.
- 4) 固体物理 4 (1969) 11.

質疑討論

松田  $\alpha$ を決めるものは？ 固体中の残留 dislocation densityを決めるのは？

大川 反応速度論として残存したもの。

結晶成長の速度  $v$  が  $v \rightarrow 0$  では dislocation はないはず！

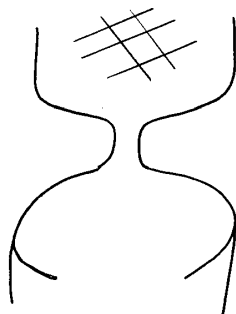
松田 固相中の dislocation density  $N$  が

$N = N(v)$  として決まるか？

大川 1970年以前  $N_{\text{exp}} \geq 10^5$

1970年以後 特別なことをしなければ  $N \geq 10^3$

metal に対して



$D < 10^{-2}$  cm の細いくびれ

dislocation をくびれで切り, 先端は表面で free

切られた dislocation は free surface 上で line tension

によりちぢみ, 下に抜ける

このような手順により  $N_{\text{exp}} \geq 0$

Si, Ge に対しては左の図で  $D \sim 1 \text{ cm}$  として、すでに 1964 年頃から行なわれていた。

Si, Ge では  $\Delta S_E$  があり interface は smooth に molecule by molecule の成長があり、出来た 4 面体は dislocation をとり込む余地がない。

松田 実際のものに dislocation があるのは。

大川 十分整理しきれないままかたまる。

不純物等が, dislocation motion を阻害する。

紀本 下地 (すでに結晶化した所?) の効果は?

大川 今の場合 下地と melt の definite な Boundary はない。

二宮 下地の dislocation density が後につながっていく?

大川 pair-annihilation は一様な  $N$  の中で, pair annihilation により結晶が回復して行く rate を計算している。

くびれを作った時には,  $N$  が空間的に変化しており, dislocation が相似的につぶれるという pair-annihilation 以外の dislocation を消す mode が存在している。

二宮 dislocation を液体中に追いやり, 液体の中で pair-annihilation をしているのでは? 界面で pair-annihilation を行う必要はないのでは?

大川 液体中の  $N$  を optimum に取っておいたから,  $N$  が増えるのは嫌

二宮 増えても減っても同じでは?

大川 その通り

小川 過冷却状態を考えているのか。

大川 界面が  $T_m$ , 一応過冷却状態を考えているのではない。

蓮  $N = 0$  の crystal の強度。

大川 Vacancy の sink がなくなり point defect が多くなる。

→かえって弱い, point defect が取り除ければ強い。

蓮 dislocation の pair creation で melting が理解できるか?

大川 dislocation の長さが伸びれば OK

蓮 Bernal の模型を dislocation で理解できるか?

dislocation の localization が出来るか?

二宮 OK

大川章哉

二宮先生の説明あり。