

### 3章 格子欠陥

#### 3-1 静的な格子欠陥

##### 3-1-1 点欠陥

原子空孔 vacancy

固体の平衡状態は Gibbs の自由エネルギー  $F=E-TS$  が最小になる形で与えられる。

格子欠陥を導入したとき

- ・ 内部エネルギー  $E$  は 格子欠陥形成に必要なエネルギー および 欠陥の周囲の原子の振動エネルギーの変化 の両者
- ・ エントロピー変化
  - ・ 熱エントロピー変化 (振動数の変化)
  - ・ 配置のエントロピー項

立方晶で単原子格子中のショットキー (Schottky) 欠陥を考える

結晶中の  $N$  個の格子点に  $n$  個の Schottky vacancy

$$nE_S = n(E_H - E_L)$$

$E_S$  空孔形成エネルギー  $E_H$  原子を結晶内部から出すエネルギー  $E_L$  1原子当たりの格子エネルギー

Random な結晶の内部エネルギー  $E$  は

$$E = E_P + nE_S$$

$E_P$  完全結晶の内部エネルギー

結晶中の各原子は全く独立に同一の振動数で振動している格子振動のアインシュタインモデルを用いる。

熱エントロピー (振動エントロピー)

$$S = -3N_A k \ln(h\nu/kT) \quad (\text{高温近似})$$

$$\left( C_v = T \frac{\partial S}{\partial T} \right)$$

$3N$  個の調和振動子の内  $nx$  ( $x$ : 配位数) が  $\nu'$  で振動する (空孔の隣は復元力が小さい  $\nu' < \nu$ ) 残り  $(3N-nx)$  個はそのままの振動数  $\nu$

配置エントロピーは, ボルツマン方程式

$$S = k \ln W = k \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

不完全結晶中の自由エネルギー $F$ は

$$F = E_p + nE_s + (3N - nx)kT \ln\left(\frac{h\nu}{kT}\right) + nxkT \ln\left(\frac{h\nu'}{kT}\right) - kT \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

スターリング(Stirling)の公式  $\ln N! = N \ln N - N$  を使って  $\left. \frac{\partial F}{\partial n} \right|_T = 0$  を計算する.

$$E_s - xkT \ln\left(\frac{h\nu}{kT}\right) + xkT \ln\left(\frac{h\nu'}{kT}\right) + kT \ln \frac{n}{N+n} = 0$$

$$E_s = -kT \left\{ \ln\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^x + \ln \frac{n}{N+n} \right\}$$

$$\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^x \left(\frac{n}{N+n}\right) = \exp\left(\frac{-E_s}{kT}\right) \Rightarrow \frac{n}{N+n} = \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^x \exp\left(\frac{-E_s}{kT}\right) \quad : \text{Schottky 型}$$

Frenkel pair にも同様にして

$$\frac{n}{\sqrt{NN_i}} = \gamma \exp\left(\frac{-E_f}{2kT}\right)$$

$$\gamma^2 = \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^x \frac{\nu^{y+1}}{\nu_i \nu_i^y}$$

$E_f$ : Frenkel pair の形成エネルギー  $N_i$ : 格子間位置の数  $y$ : 格子間位置の配位数  $n_i$ : 格子間原子の振動数  $n_i'$ : それに隣り合う原子の振動数

・ Schottky 型に対して  $\nu' = \frac{1}{2}\nu$  (および  $x = 6$  (bcc)) と仮定してみると

$$x = 6 \Rightarrow \gamma = \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^x = 64 \gg 1 \Rightarrow n \text{ 安定}$$

・ Frenkel pair  $\nu' = \frac{1}{2}\nu$  としても

$$\nu_i, \nu_i' \gg \nu \Rightarrow \gamma < 1$$

熱エントロピー変化からして, Frenkel Pair は不安定 or 安定, 何とも言えない.

☆ これらの議論は非常に一般的である.

<例題> Au, Al の融点における原子空孔の濃度は?

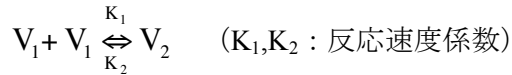
ただし,  $E_f = 0.96 \text{ eV (Au)}, 0.70 \text{ eV (Al)}$   
 $S_f = 1.2k_B \text{ (Au)}, 1.7k_B \text{ (Al)}$

$$C = \exp\left\{-\frac{E_f - TS_f}{k_B T}\right\}$$

$$\text{Au: } T_m = 1063^\circ\text{C} = 1336\text{K}, \therefore C = 7.9 \times 10^{-4} = 0.079\text{at}\%$$

$$\text{Al: } T_m = 660^\circ\text{C} = 933\text{K}, \therefore C = 9.1 \times 10^{-4} = 0.091\text{at}\%$$

<例> 単一空孔  $V_1$  と複空孔  $V_2$  の平衡関係



時刻  $t$  における空孔濃度を  $C_1, C_2$  とする

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -2K_1 C_1^2 + 2K_2 C_2 \\ \frac{dC_2}{dt} = K_1 C_1^2 - K_2 C_2 \end{cases}$$

単一空孔の移動エネルギーを  $E_m$ , 複空孔の結合エネルギーを  $B$  とすると,

$$K_1 = \alpha v \exp(-E_m/kT)$$

$$K_2 = \beta v \exp(-(E_m + B)/kT)$$

FCC

$$\alpha = 7 \times 12 = 84$$

$$\beta = 7 \times 2 = 14$$

熱平衡状態では,  $\frac{dC_1}{dt} = \frac{dC_2}{dt} = 0$  となることを利用して

$$K_1 C_1^2 = K_2 C_2$$

$$C_2 = \frac{K_1}{K_2} C_1^2 = \frac{\alpha}{\beta} [\exp(B/kT)] \cdot C_1^2 = 6C_1^2 \exp(B/kT)$$

結晶内の全空孔濃度  $C_0$  は  $C_1 + 2C_2$  に等しいとして, 熱平衡において  $C_1, C_2$  を  $C_0$  によって表せ.

### 3-1-2 転位 (Dislocation, 一次元的格子欠陥)

Dislocation : よく焼鈍にもので, 1cc 中  $10^5 \sim 10^8$  cm  
塑性変形させたもの, 1cc 中  $10^{12}$  cm 程度存在する.

金属はなぜ加工硬化するか？

金属の降伏応力は  $10^{-4}G$  ( $G$  は剛性率), 理論値は  $10^{-1}$  で  $10^3$  倍異なる.

<例> Cu の場合  $G=4500\text{kg/mm}^2$

$$\sigma_y = 450\text{kg/mm}^2 \quad (\text{理論})$$

$$\sigma_y = 0.1\text{kg/mm}^2 \quad (\text{実験})$$

1934年 Taylor

1956年 実際に電子顕微鏡で発見

<滑りベクトル> Burgers vector  $\mathbf{b}$

$$\text{FCC} : \frac{a}{2}[110]$$

$$\text{BCC} : \frac{a}{2}[111]$$

最密面で最密方向に滑る. (FCC では(111)面上, BCC では(110)面上を滑る.)

「転位のエネルギー」

剪断歪み  $\varepsilon$  および 応力  $\sigma$

$$\varepsilon = \frac{b}{2\pi r}, \quad \sigma = G \frac{b}{2\pi r}$$

この円筒中の厚さ  $dr$ , 体積  $dV$  の薄い殻に蓄えられる歪みエネルギー  $dU$  は

$$dU = \frac{1}{2} \varepsilon \sigma dV \quad \text{ただし } dV = 2\pi r dr$$

歪みエネルギー  $U$  は,

$$U = \int_{r_0}^{r_1} \frac{Gb^2 l}{4\pi} \frac{dr}{r} = \frac{Gb^2 l}{4\pi} \ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right)$$

$$U \propto b^2 l$$

Shockley の部分転位 (Shockley's Partial Dislocation)

$$\begin{array}{l} \text{FCC} \quad \frac{a}{2}[110] \rightarrow \frac{a}{6}[121] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] \\ \mathbf{b} \rightarrow \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 \quad ((1\bar{1}1)\text{面上}) \\ |\mathbf{b}|^2 > |\mathbf{b}_1|^2 + |\mathbf{b}_2|^2 \end{array}$$

なら部分転位に分裂する方が安定 (Frank の法則)

Frank Sessile Dislocation (フランクの不動転位)

FCC ↔ HCP (不完全転位)

積層欠陥 (二次元的な格子欠陥)

フランクの不動転位のバーガースベクトル

$$\mathbf{b} = \frac{a}{3} [111]$$

これは(111)に垂直なので動けない

同一の(111)面上にある2個の転位 (完全転位)

$$(111)\text{面上} : \mathbf{b}_1 = \frac{a}{2} [01\bar{1}] , \mathbf{b}_2 = \frac{a}{2} [\bar{1}01] , \mathbf{b}_3 = \frac{a}{2} [\bar{1}10]$$

$$\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 = \frac{a}{2} [\bar{1}10] = \mathbf{b}_3 \quad \text{エネルギー安定}$$

$$\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2 = \frac{a}{2} [11\bar{2}] \quad \times$$

異なる(111)面上にある2個の転位 (完全転位)

$$(11\bar{1})\text{面上} : \mathbf{b}_4 = \frac{a}{2} [\bar{1}10] , \mathbf{b}_5 = \frac{a}{2} [101] , \mathbf{b}_6 = \frac{a}{2} [011]$$

$\mathbf{b}_3$  は  $\mathbf{b}_4$  と同じ → (111) と  $(11\bar{1})$  面との交線で  $\mathbf{b}_3, \mathbf{b}_4$  が会おうと完全な螺旋転位になる (し

かしエネルギー的に不安定) か逆符号なら消滅する.

全エネルギーを減少させられるもう一つの結合

$$\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_5 = \frac{a}{2} [01\bar{1}] + \frac{a}{2} [101] = \frac{a}{2} [110]$$

このバーガースベクトルは

どちらのすべり面にもない ⇒ 不動

Lomer lock (ローマー固着)

Lomer の不動転位

○ 完全転位と不完全転位（部分転位）を含む反応

・ 完全転位 → ショックレー部分転位 2つ ( $\frac{a}{2}[110] \rightarrow \frac{a}{6}[121] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$ )

・ 完全転位 → フランク転位（不動） + ショックレー部分転位

$$\frac{a}{2}[01\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{2}1\bar{1}] + \frac{a}{3}[11\bar{1}] \quad (\text{エネルギーは等しい})$$

(111)面    (11 $\bar{1}$ )面

(転位線が(111)面と(11 $\bar{1}$ )面の交線に平行な場合)

・ 完全転位 + ショックレー部分転位 → フランク転位

$$\frac{a}{2}[01\bar{1}] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{3}[11\bar{1}] \quad \left(\frac{a^2}{2} + \frac{a^2}{6} > \frac{a^2}{3} : \text{安定}\right)$$

・ 完全転位 + ショックレー部分転位 → ショックレー部分転位

$$\frac{a}{2}[01\bar{1}] + \frac{a}{6}[1\bar{2}1] \rightarrow \frac{a}{6}[11\bar{2}]$$

(111)面 (111)面 (111)面

・ 完全転位 + フランク転位 → ショックレー部分転位

$$\frac{a}{2}[01\bar{1}] + \frac{a}{3}[\bar{1}\bar{1}1] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{2}1\bar{1}]$$

○ 異なる(111)面上にある2個の部分転位の反応（ステア・ロッド(stair rod)）

(111)面上と(11 $\bar{1}$ )面上を考える     $6 \times 6 = 36$ 個のうち18通りが

そのパターン4通り

エネルギーが減少する反応

$$\left. \begin{aligned} \frac{a}{6}[11\bar{2}] + \frac{a}{6}[112] &\rightarrow \frac{a}{6}[110] \\ \frac{a}{6}[11\bar{2}] + \frac{a}{6}[\bar{1}21] &\rightarrow \frac{a}{6}[03\bar{1}] \\ \frac{a}{6}[\bar{1}21] + \frac{a}{6}[\bar{1}21] &\rightarrow \frac{a}{3}[001] \\ \frac{a}{6}[\bar{1}21] + \frac{a}{6}[\bar{2}1\bar{1}] &\rightarrow \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}0] \end{aligned} \right\}$$

これらは全て不動転位となる

・ Lomer-Cottrell Lock

### Sessile Dislocation

これは Lomer Sessile より  
エネルギー安定

#### ○転位の ジョグ (jog)

階段

転位は原子空孔の sink (滅源) や source (湧源) になる.

#### ○交叉すべり

刃状転位は異なる滑り面を移っていけないが, ラセン転位はバーガースベクトルが転位線に平行なため, 異なる滑り面を自由に移っていく (交叉滑り).

#### ○転位の Frank-Read 源

Frank の不動転位に応力を加えると幾らでも転位ループができ転位の source (湧源) となる.

### 3-1-3 積層欠陥 (2 次元的面欠陥), 結晶粒界・ボイド (3 次元の欠陥)

格子欠陥には, 点欠陥, 転移の他に, 二次元的な格子欠陥: 積層欠陥や三次元的な格子欠陥: ボイドが存在する. これらはフランクの不動転位 (Frank Sessile Dislocation) などと密接に関係している.

Frank Sessile Dislocation (フランクの不動転位)

FCC  $\leftrightarrow$  HCP (不完全転位)

積層欠陥 (二次元的な格子欠陥)