

氏名(本籍)	おおほりこういち (宮城県) 大堀紘一
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第394号
学位授与年月日	昭和48年3月27日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)金属材料工学専攻
学位論文題目	共有結合結晶中の転位の運動の内部摩擦測定による研究
	(主査)
論文審査委員	教授 竹内 栄 教授 辛島 誠一 教授 井垣 謙三 教授 木村 宏 助教授 角野 浩二 助教授 及川 洪

論文内容要旨

第1章 序 論

結晶性材料の塑性変形は転位の運動を媒介として進行する。パイエルズ障壁の高い結晶の中での転位の長距離運動の基本過程は、熱振動の助けによるキンク対の形成と、それに続くキンクの転位線に沿う運動であるとされている。この過程に関し現在最も明らかでないのは、キンクの転位線に沿う運動の性質である。従来、キンクの転位線に沿う運動に関して種々の学説が提唱されているが、それはキンクの運動に関する実験的知識の欠如に起因している。ところで、内部摩擦の測定はこのようなキンクの転位線に沿う運動特性に関する情報を得るのに最も有効な研究手段である。

本研究はパイエルズ障壁の大きい共有結合結晶の典型であるゲルマニウムと、共有結合様式に部分的にイオン結合様式が混入したインジウムアンチモン (InSb) の単結晶の中の転位に起因する内部摩擦を広範な温度範囲にわたって測定し、その結果を解析することにより、キルクの運動学的特性を明らかにしたものである。

第 2 章 キルクの特性とキルクの運動による内部摩擦に関する従来の理論

まず、本研究を計画するに当たっての理論的根拠について考察した。キルクの形状、キルクの起源、キルクの易動度、応力下でのキルクを含む転位の運動等についての従来の学説を総括し、共有結合結晶中での転位に起因する内部摩擦の主な原因は、geometrical kinks の転位線に沿う運動であることを結論した。また、キルクの運動に起因する内部摩擦に関し従来提唱されている理論についても総括し、それらに対する批判も行なった。

第 3 章 内部摩擦測定法

本研究においては、低温度と中間温度領域における内部摩擦の測定に対し、それぞれ、複合振動子法と横振動法（電磁方式と静電方式）を用いた。また、ピーク・シフトの測定に際しては超音波パルス法とねじり振動法も併用した。

第 4 章 変形を受けたゲルマニウム単結晶の内部摩擦

変形を受けたゲルマニウム単結晶の内部摩擦と共振周波数を、複合振動子法を用いて約 70 KHz の共振周波数で 4.2 K から 150 K の低温度領域で、また横振動法を用いて約 1.2 KHz の共振周波数で 77 K から 503 K の中間温度領域で研究した。

試料に転位を導入するには、アルゴンガス雰囲気中、温度 600°C、歪速度 $1.1 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ の条件下での引張変形によった。試料内部の転位の配列状態の影響を調べる目的で結晶方位と変形量を種々変えた試料を作製した。複合振動用と横振動用試料の最終形状はそれぞれ断面 $3.5 \times 3.5 \text{ mm}^2$ 、長さ約 37 mm の棒状と断面 $1.0 \times 1.5 \text{ mm}^2$ 、長さ 80 mm の板状である。

低温度領域での測定から、変形を受けたゲルマニウム単結晶は約 70 KHz の共振周波数で 64 K と 97 K に 2 つの内部摩擦ピーク P_1 と P_2 を示すことを見いだした。両方のピークとも弾性率欠損効果を伴い、かつ振幅依存性を示さぬことから緩和型のもものと結論した。いずれのピークの幅も同一の活性化エネルギーをもつ単一緩和ピークのそれよりも広く、また、ピーク P_2 の幅はピーク P_1 のそれよりも広い。複合振動子法 (70 KHz) と超音波パルス法 (15, 25, 35 MHz) とによる測定結果を用いて、ピーク・シフト法によって決定した緩和過程の活性化エネルギーと振動数因子の値は、ピーク P_1 に対し $(0.08 \pm 0.01) \text{ eV}$ と $5.4 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ 、ピーク P_2 に対し

(0.13 ± 0.01) eV と $2.5 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ である。これらのピークは未変形試料には現われず、塑性変形により成長する。ピーク高さはいずれもある変形量までは変形量の増加に伴って増加するが、一方、大きな変形あるいは 500°C 以上の温度での焼鈍により減少する。また、共振周波数の測定より、液体ヘリウム温度近傍での動弾性率の値は焼鈍により変化しないことが観察された。これはこの温度領域では geometrical kinks の運動が起っていないことを示唆しており、面心立方金属、体心立方金属およびイオン結晶に関する実験結果と対象的である。ピーク P_1 と P_2 はそれぞれラセンおよび 60° 転位上の geometrical kinks が第2種のパイエルスポテンシャル障壁を乗り越える熱的活性化運動と関係していると結論した。

中間温度領域での測定から、変形を受けたゲルマニウム単結晶は約 1.2 KHz の共振周波数で約 50°C と 180°C に2つの内部摩擦ピーク P_3 と P_4 を示すことを見いだした。これらのピークはいずれも緩和型である。横振動法とねじり振動法との測定からピーク・シフト法により決定した緩和過程の活性化エネルギーと振動数因子の値はピーク P_3 に対し (0.62 ± 0.03) eV と $4.6 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ 、ピーク P_4 に対し (0.85 ± 0.03) eV と $4.0 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ である。ピーク P_3 の高さは変形量の増加により急激に増加するが、ある程度以上の大きな変形あるいは焼鈍により減少する。ピーク P_3 の原因となる緩和過程は geometrical kinks が転位線上にあるジョグを乗り越える熱的活性化運動であると考えた。ピーク P_4 は単一すべりにより第I変形段階まで変形され、それに続いて 500°C あるいは 550°C の温度で焼鈍された試料にのみ現われることが知られた。また、このピークは温度 600°C で第I変形段階の中程まで引張変形し、変形終了後直ちに荷重をはずし室温まで冷却した容易すべり方位をもつ試料にも現われた。さらに、試料の表面研磨とそれに続く焼鈍もまたピーク P_4 を出現させた。これらの結果から、ピーク P_4 は表面領域においてパイエルスの谷に沿って横たわっている転位線上での単一キックの形成と関係していると推定した。

第5章 変形を受けたインジウムアンチモン (InSb) 単結晶の内部摩擦

変形を受けたインジウムアンチモン (InSb) 単結晶の内部摩擦を複合振動子法を用いて約 70 KHz の共振周波数で 4.2 K から 150 K の温度領域で、また横振動法を用いて約 3 KHz の共振周波数で 77 K から 503 K の温度領域で測定した。

試料に転位を導入するには、温度 360°C 、歪速度 $6.25 \times 10^{-5} \text{ sec}$ の条件下での引張変形による。複合振動用と横振動用試料の最終形状はそれぞれ断面 $3.5 \times 3.5 \text{ mm}^2$ 、長さ約 2.4 mm の棒状と断面 $3.4 \times 4.7 \text{ mm}^2$ 、長さ 6.0 mm の板状である。

低温度領域での研究から、変形を受けたインジウムアンチモン (InSb) 単結晶は約 70 KHz の共振周波数で 43 K と 67 K に2つの内部摩擦ピーク P_1' と P_2' を示すことを見いだした。こ

これらのピークはいずれも緩和型のものであり、ピーク P_2' の幅がピーク P_1' のそれに比較してかなり広いことが注目される。これらのピークの緩和過程の活性化エネルギーと振動数因子の値はピーク P_1' に対し $(0.05 \pm 0.01) \text{ eV}$ と $3.1 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ 、ピーク P_2' に対し $(0.08 \pm 0.01) \text{ eV}$ と $8.3 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ である。ピークの高さはいずれも変形により成長し、 250°C 以上の温度での焼鈍により減少する。また、曲げ変形を行なった試料に関する測定結果は、インジウム曲げの試料においてはピーク P_1' の高さがピーク P_2' のそれよりも高く、アンチモン曲げの試料においてその関係が逆転することを示した。以上の測定結果よりピーク P_1' と P_2' はそれぞれ In および Sb 転位上の geometrical kinks の第 2 種のパイエルスポテンシャルの場合における stress-induced diffusive motion と関係していると結論した。さらに、ピーク P_2' の幅がピーク P_1' のそれよりもかなり広いことから、ピーク P_2' にはラセン転位上のキクの運動と関係したピークが混在している可能性を考えた。

中間温度領域での研究から、変形を受けたインジウムアンチモン (InSb) 単結晶は、約 3 KHz の共振周波数で約 -40°C に内部摩擦ピークを示すことを見いだした。このピークは緩和型であり、緩和過程の活性化エネルギーは $(0.36 \pm 0.02) \text{ eV}$ 、また振動数因子 $1.8 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ である。ピークの高さの変形量依存性および焼鈍による挙動より、このピークはゲルマニウム結晶において観察されたピーク P_3 に対応し、キクとジョグとの相互作用に起因するものと考えた。

変形を受けたインジウムアンチモン (InSb) 単結晶の内部摩擦は約 130°C 以上の温度領域で温度に対し指数函数的に増加することを見いだした。アレニウス・プロットから求めた内部摩擦の増加の活性化エネルギーは約 0.55 eV である。この高温領域での内部摩擦の上昇はキクと点欠陥との相互作用に関係していると考えられる。

第 6 章 キクの横方向への運動による内部摩擦

Abrupt kink の kink-chain model にもとづいて geometrical kinks の stress-induced diffusive motion に起因する緩和型の内部摩擦に対する表式を導き、従来提唱されたものの中の代表的理論である Southgate と Attard のそれと比較した。

j 番目のキクの運動方程式は次式で与えられる。

$$\mu^{-1} (du_j/dt) = \sigma b a + C (u_{j-1} - 2u_j + u_{j+1})$$

ここで μ はキクの易動度、 u_j は j 番目のキクのその平衡位置からの変位、 σ は外力、 b はバーガスベクトルの大きさ、 a はパイエルスポテンシャルの周期、そして C はキク間の相互作用係数である。

上式から出発して、次のような緩和強度 Δ_M と緩和時間 τ に対する表現式を得た。

$$d_M = (G a b u_0 N / \sigma_0 L) \cot(\pi d_0 / 2 L)$$

$$\tau = [4 \mu C \sin^2(\pi d_0 / 2 L)]^{-1}$$

$$u_0 = \sigma_0 b a / \pi C \sin^2(\pi d_0 / 2 L)$$

ただし， G は剛性率， N は転位密度， L は自由な転位線分の長さ，そして d_0 は外力がない時のキルク間の距離である。

キルク密度が高い場合 ($L \gg d_0$) には d_M と τ は次のように簡単になる。

$$d_M = (8 \Omega G b^2 / \pi^4 E') N L^2$$

$$\tau = (L^2 / \pi^2 a^2 P_0 E' \mu_0) \exp(U/kT)$$

ただし， $E' = G b^2 \beta / 4 \pi$ ， $\mu = \mu_0 \exp(-U/kT)$ ， Ω は方位因子，そして P_0 はキルク密度である。

これらの表現式は E' を転位の線エネルギー E_0 に置き換えるならば Southgate と Attard により extensible string model にもとづいて導かれた式と同一のものとなる。

さらに，上に導いた式を用いて計算したピークの高さはゲルマニウム単結晶のピーク P_2 の高さの実測値と非常に良く一致することを示した。

第7章 総括

第4章から第6章までに得た結果を総括した。

審査結果の要旨

結晶性材料の変形特性はその中における転位の運動特性によってきめられる。共有結合結晶はパイエルス障壁の高い材料の典型であり、絶対温度尺度で融点の $1/2$ 以下の低温度領域では脆性を示し、それ以上の高温領域では延性を示す。この種の材料の中での転位の運動は、パイエルス・ポテンシャルの谷にそって存在する転位線上でのキンク対の形成と、それに続くキンクの運動を媒介として進行する。キンクの運動に関しては従来若干の理論模型が提出されているが、実験的研究はほとんど行なわれておらず、その特性に関する定量的知見は皆無にひとしい。

本研究は、典型的な共有結合結晶であるゲルマニウムとインジウム・アンチモン (InSb) の単結晶中のキンクの運動特性を内部摩擦測定によって明らかにしたもので、全編 7 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の目的とそれが行なわれるに至った背景が述べられている。

第 2 章ではキンクの運動にもとづく内部摩擦に関し従来提唱された各種の理論について述べている。

第 3 章では本研究で用いた実験方法について述べている。

第 4 章は変形を受けたゲルマニウム単結晶の内部摩擦を $4.2 \sim 5.03 \text{ K}$ の温度範囲で測定した実験結果の記述である。変形による転位の導入により、4 個の緩和型の内部摩擦ピーク P_1, P_2, P_3, P_4 が発達することを見いだし、それらの原因となる熱活性化過程の活性化エネルギーが、それぞれ $0.08 \text{ eV}, 0.13 \text{ eV}, 0.62 \text{ eV}, 0.85 \text{ eV}$ であることを見いだした。更に変形により試料内部に発達する転位配列の特性や、焼鈍にともなうこれらピークの挙動との対比から、 P_1 と P_2 はそれぞれラセン転位および 60° 転位上に存在するキンクが原子間ポテンシャルと関係した抵抗を乗り越えて運動する過程に起因し、また、 P_3 はキンクがジョグを乗り越えて運動する過程に、 P_4 は表面近傍に存在する転位線上に単一のキンクが作られる過程に、それぞれ起因していることを結論した。

第 5 章は変形により転位を導入した InSb 単結晶について、前章のゲルマニウム単結晶に関すると同様の測定を行なった結果の記述である。活性化エネルギーがそれぞれ $0.05 \text{ eV}, 0.08 \text{ eV}$ 、および 0.36 eV の緩和型の内部摩擦ピーク P_1', P_2', P_3' を見いだした。 P_1' と P_2' は In 転位および Sb 転位上のキンクが原子間ポテンシャルと関係した抵抗を乗り越える過程に起因し、 P_3' はキンクがジョグを乗り越える過程に起因することを結論した。

第 6 章はキンクの運動によって生ずる緩和型の内部摩擦を、キンク・チェーン模型によって理

論的に扱った結果の記述である。この模型によって導びかれる結果は、ゲルマニウム単結晶のピーク P_2 に関する実測値の大きさを定量的によく説明することが示された。

第7章は総括である。

以上要するに、本論文は共有結合結晶中での転位線にそうキンクの運動の性質について研究し、重要な知見をえたもので、パイエルズ障壁の高い物質の中における転位の運動学的性質を理解する上に大きな貢献をし、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。