

解説

# SR-X線トポグラフィで見る氷結晶中の 点欠陥の挙動

本堂武夫

北海道大学工学部応用物理学科

**Nature and behavior of point defects in ice revealed  
by synchrotron radiation topography**

Takeo Hondoh

Department of Applied physics, Hokkaido University.

Recent synchrotron-radiation topographic studies on point defects in ice crystals are briefly reviewed. It is shown that all of the point-defect parameters can be determined by the X-ray topographic observations of dislocation climb caused by emission or absorption of the point defects. Since, in these studies, a new method has been developed for determining point defect diffusivity separately from the defect concentrations as functions of both temperature and pressure, a principle and an experimental technique of this method are described in detail. Those parameters obtained for ice are compared with self-diffusion data, and are discussed in a relation to melting behavior of ice.

## 1. はじめに

多くの物質において、融点と自己拡散係数の相関が指摘されており、氷においても圧力の増加と共に自己拡散係数が大きくなることが報告されている<sup>1)</sup>。これは、自己拡散の活性化体積 $V_s$ が負であることを示しており、格子間機構の結果として解釈されている。良く知られているように、氷はすき間の多い結晶の典型的な例であり、融解に伴う体積変化が負である。このような結晶中では、自己格子間原子(分子)が、空孔よりも優勢な点欠陥として拡散を支配する可能性があり、実際氷ではこのことが実証されている<sup>2) 3) 4) 5)</sup>。しかし、このことからただちに $V_s < 0$ と結論することはで

きない。

自己拡散係数 $D_s$ は、その担い手である点欠陥の平衡濃度(モル分率) $c_i$ と拡散係数 $D_i$ の積に等しい。拡散の担い手が複数の種類の点欠陥であれば、添字 $j$ で点欠陥の種類 $V$ (空孔)あるいは $I$ (自己格子間原子)等を表わすことにすれば、

$$D_s = \sum_j c_i^j D_i^j \quad (1)$$

と書ける。仮に $c_i^I \gg c_i^V$ としても、 $D_s$ の圧力依存性には、 $c_i^I$ と $D_i^I$ 両方の圧力依存性が反映するから、格子間機構だからといって、 $V_s < 0$ とは限らない。 $c_i^I$ が圧力の増加と共に大きくなる(全系の体

積を減少させる) のは間違いないとしても、D'は逆に小さくなるからである。ところが、従来の議論はこれらを明確に区別せずに行われてきたきらいがある。というよりも、D'を独立に測る方法がなかったし、 $c_e'$ の測定も極めて難しい。氷結晶中の $c_e'$ は融点でも $3 \times 10^{-6}$  (モル分率) に過ぎないことが今では知られているが<sup>3)</sup>、平衡濃度の低さがその測定を困難にしてきた。

ここで紹介するX線トポグラフィ (XRT) を用いる方法は、D'と $c_e'$ を独立に測定することができるし、その積D<sub>s</sub>を測ることもできる。何故可能かという点については次節以後で説明するが、一言で言うならば、点欠陥の熱平衡状態からのずれに対して鋭敏に応答する転位の挙動を利用するのである。まだ、一連の実験は完了していないので、冒頭に挙げた問題に完全には答えられないが、この方法の有効性は十分に納得して頂けるものと思う。この方法自体は汎用性を持っているが、完全性の良い結晶が得られて、融点近傍の実験が容易であるという理由で、今のところ氷にしか適用されていない。もちろん、上記のような氷特有の興味ある問題も、対象を氷に絞らせている理由の1つである。

## 2. 刃状転位の上昇運動と点欠陥

### 2.1 氷結晶中の点欠陥

図1に通常の水 ( $I_h$ ) の単位胞を示した。白丸が酸素原子の位置であり、ウルツ鉱型結晶 (六方晶) の2種の原子を酸素原子Oで置き換えた構造と見ても良い。O-O間は、太線で示した水素結合で結ばれており、各結合上に1個の水素原子Hが存在する。Oのまわりには2個のHがあって $H_2O$ を形成しているが、Hの配置 (水分子の配向) には任意性があり、1種のdisorder状態にある。このdisorder状態には、上記の水素結合の条件と水分子の条件が課せられており、これらを合わせて、Bernal-Fowler則あるいはice rule (氷の条件) と呼んでいる。

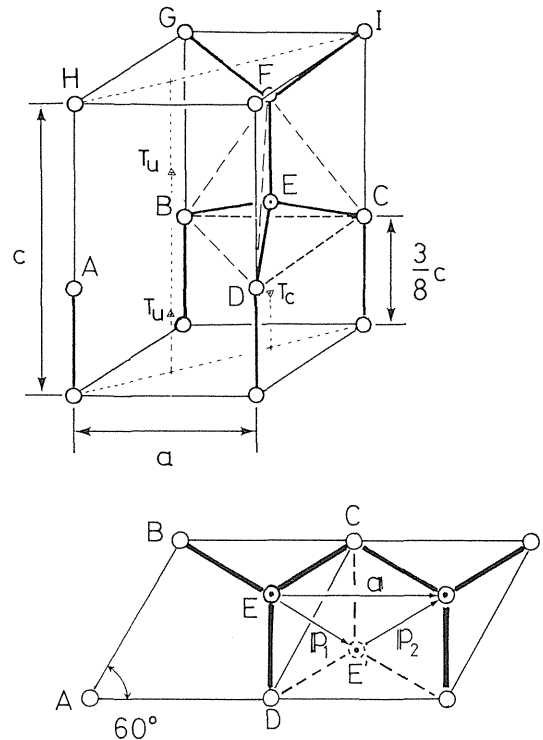


Fig.1. A unit cell of ice  $I_h$ ,  $a=4.52\text{\AA}$ ,  $c=7.36\text{\AA}$ . Details of the interstices  $T_u$  and  $T_c$  are given in Fig.2.

氷結晶の点欠陥としては、このice ruleを破る点欠陥すなわちプロトン配置の点欠陥と水分子としての点欠陥すなわち空孔と自己格子間分子が存在する。さらに、これらの複合された点欠陥も考えられる。しかし、この解説で問題にする拡散現象では、水分子としての点欠陥が主役であり、ここでは、空孔と自己格子間分子のみを考える。

空孔 (vacancy) は、格子点にあるべき水分子が欠けている状態であり、氷結晶中の空孔は、Eldrupら<sup>6)</sup>の陽電子消滅の実験によって、その存在が確認されている。しかし、空孔の形成エネルギーも移動エネルギーも確かなことは分かっていない。一方、自己格子間分子に関しては、冷却によって発生する転位ループが格子間型であることから、それが優勢な点欠陥であることが確認されている<sup>2) 5)</sup>。そればかりか、次節で述べる方法によって、自己格子間分子のパラメータが表1のように決定されている。

氷結晶の格子間位置としては、ウルツ鉱型結晶

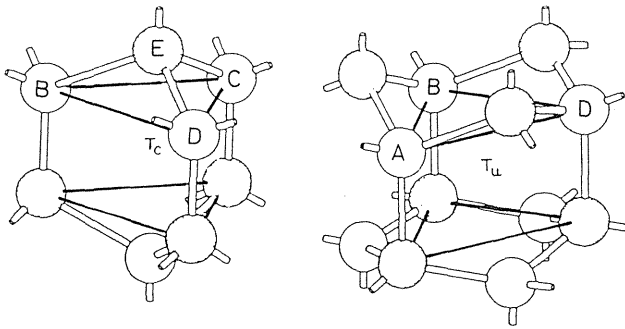


Fig. 2. Interstitial sites in ice I<sub>h</sub> structure. The capped trigonal-site T<sub>c</sub> and the uncapped trigonal-site T<sub>u</sub><sup>20)</sup>.

と同様2種類の trigonal (T) siteがある。図1および図2に、記号T<sub>c</sub> (capped) とT<sub>u</sub> (uncapped)で示した。T<sub>c</sub> siteの最近接格子点は、この三角プリズムのキャップになっているEであり、T<sub>c</sub>とEの距離は2.31Åである。T<sub>u</sub> siteの方は、非常に広い空間を持っており、最近接格子点A, B, Dとの距離は、2.95Åであり、O-O水素結合距離2.76Åよりも長く、水分子の van der Waals 半径1.4Åの2倍よりも大きい。すなわち、分子の大きさだけを考えるならば、T<sub>u</sub> siteは水分子を収容するに十分である。

## 2. 2 転位ループの構造

点欠陥は、熱平衡状態として結晶中に存在するが、温度変化等の擾乱によって、平衡濃度からのずれを生ずると、平衡を達成するために点欠陥の生成・消滅が生ずる。最も有効な sink, sourceは自由表面であるが、結晶内部の刃状転位も有効に働く。特に、過飽和度 (あるいは未飽和度) が十分大きくなると、転位ループが生成され、点欠陥の sink (あるいは source) として活動する。図3は、そのようなループの断面の原子配置を示している。図3 (b) は、底面 (0001) に沿って、1原子層余分な原子面が入った状態であり、過剰になった自己格子間分子の析出によって生ずる。この析出によって、元の格子はc/2の相対変位を受けが、この変位が結晶の並進ベクトルに一致

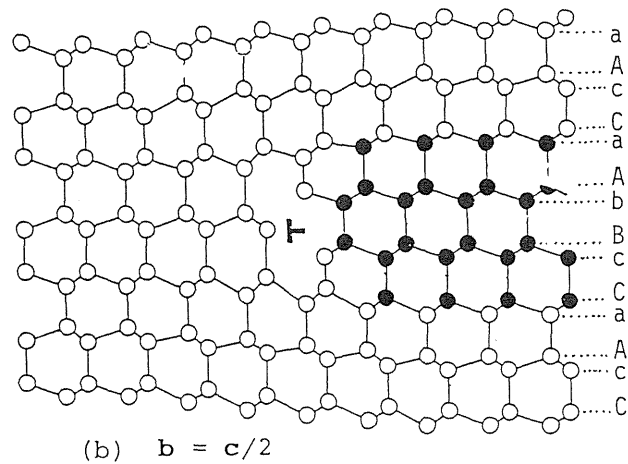
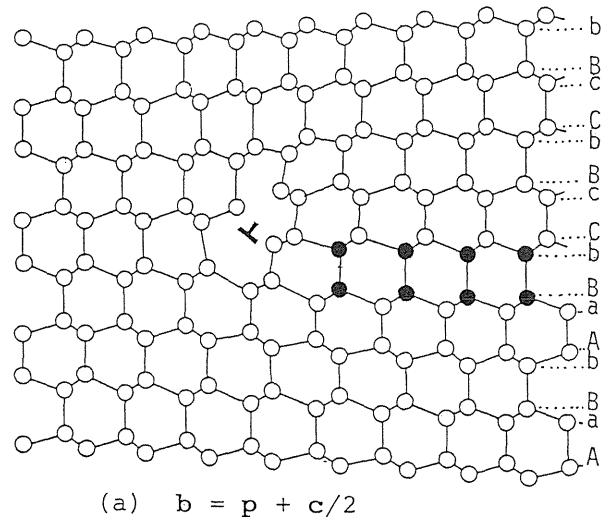


Fig. 3. Structures of partial dislocations in ice I<sub>h</sub><sup>17)</sup>. One extra molecular layer is inserted in both cases, but a gliding partial dislocation is included in (a). Note that the oxygen atoms illustrated by filled circles have the second nearest neighbours as in the cubic structure I<sub>c</sub>.

しないので、析出面に積層欠陥を生ずる。

図3 (b) の黒丸原子は、元の状態 (六方晶) とは違うダイヤモンド構造 (立方晶) の環境に置かれており、この場合、ダイヤモンド構造が3原子層にわたっている。図3 (a) は、(b) の状態からさらに、 $\mathbf{p} = (1/3) \langle 10\bar{1}0 \rangle$  だけ相対変位を行った状態に対応しており、ダイヤモンド構造は1層に減少している。いずれの場合も、図の右側に示した積層構造に不整が生じており、積層欠陥の名がついている。

(a) と (b) どちらが安定かは、転位ループの大

きさによる。上記の説明で、(b)の積層欠陥は(a)に較べて約3倍の積層欠陥エネルギー(単位面積当たり)を持つことが分る。一方、転位の自己エネルギー(単位長さ当り)は、そのバーガース・ベクトル**b**の大きさの2乗に比例するから、(a)は(b)の場合の約1.5倍になる。したがって、転位ループが小さい時は、(b)の方が安定であり、大きくなると(a)が安定になる。XRTで観察されるのは、直径数百 $\mu\text{m}$ から数mmの大きなループであり、(a)の構造が観察される。

(a)、(b)どちらの構造でも、四面体配置が保存されるのは、この積層欠陥が底面上に存在する時のみである。したがって、さらに自己格子間分子を吸収して、ループが拡大する時も、転位は底面上を移動する。(b)のタイプでは、この運動は**b**に垂直な方向に生ずるので純粋な上昇運動となるが、(a)のタイプではすべり運動を伴う。しかし、このすべり運動に要する力は、上昇運動に要する力に比べてはるかに小さいので、特に障害とはならない。

図(a)の上にさらにもう1層析出すると、 $(c/2 + p_1) + (c/2 + p_2) = c + a$ となって、積層欠陥は消滅して、完全転位ループとなる。この時、 $p_2$ ではなくて、 $-p_1$ だけずれるかあるいはループ形成の初期の段階で図(b)の析出が続いて生ずると、 $b = c$ の完全転位ループとなる。

### 2.3 上昇運動の駆動力

前節で述べたように、点欠陥の吸収あるいは放出によって、刃状転位は上昇運動をする。上昇運動を引き起こす駆動力となるのは、(1)点欠陥濃度の熱平衡状態からのずれ、(2)転位の湾曲による線張力、(3)積層欠陥の張力、(4)外応力等である。この中で、(1)が最も大きな駆動力になり得る。言い換えると、上昇運動は点欠陥の過不足状態に敏感に応答する。

半径 $r$ 、バーガース・ベクトル**b**の転位ループに対して、上記(1)~(4)の駆動力(転位単位長

さに働く力)はそれぞれ以下の式で表わされる<sup>7)</sup>。ただし、上昇運動はループ面に平行な方向にのみ生ずると仮定している(前節参照)。また、1種類の点欠陥が優勢であるとして、添字V、I等は省略する。

$$F_{os} = \frac{kTb_n}{v_a} \ln\left(\frac{c_i}{c_e}\right) \quad (2)$$

$$F_l = \frac{1}{r} \frac{\mu}{4\pi(1-\nu)} \left\{ \frac{2-\nu}{2} b_p^2 \left( \ln\left(\frac{4r}{\rho}\right) - 1 \right) + b_n^2 \ln\left(\frac{4r}{\rho}\right) \right\} \quad (3)$$

$$F_{sf} = \gamma_{sf} \quad (4)$$

$$F_\sigma = \sigma b_n \quad (5)$$

ここで、 $v_a$ は原子容、 $c_i$ は転位のまわりの点欠陥濃度、 $c_e$ 平衡濃度、 $\mu$ 剛性率、 $\nu$ ポアソン比、 $b_n$ と $b_p$ は、**b**のループ面に垂直な成分と水平成分、 $\rho$ コア・カットオフ・パラメータ、 $\gamma_{sf}$ 積層欠陥エネルギー、 $\sigma$ はループ面に働く垂直応力である。

$c_i = c_e$ の時( $\sigma = 0$ とする)、 $F_l$ と $F_{sf}$ を駆動力として転位ループは縮小する。このような場合については、次節で論ずる。 $c_i$ が平衡濃度 $c_e$ と違って、 $F_{os}$ がちょうど $F_l + F_{sf}$ と釣り合っている時、すなわち転位が静止している時の $c_i$ を $c'_e$ とすると、 $c'_e$ は転位のまわりの局所平衡濃度であり、

$$F_l + F_{sf} = \frac{kTb_n}{v_a} \ln\left(\frac{c'_e}{c_e}\right) \quad (6)$$

を満足している。(2)式と(6)式の差が転位を動かす力であるから、これをFと書くと、

$$F = \frac{kTb_n}{v_a} \ln\left(\frac{c_i}{c'_e}\right) \quad (7)$$

となる。点欠陥がわずか1%過剰( $c_i/c'_e \approx 1.01$ )になっても、それによる駆動力は、(5)式で $\sigma \approx 1\text{MPa}$ の応力による駆動力に匹敵する。

2.4 点欠陥過剰量のセンサーとしての刃状転位  
刃状転位の上昇運動が点欠陥の熱平衡状態に対

する過不足に敏感であることを利用して、刃状転位をその過剰量（不足量）のセンサーとして使うことができる。センサーとしての働きは必ずしも単純ではないが、適当な条件下では極めて有用なセンサーとなり得る。また、これに代る適当な測定方法がないのが現状である。

上昇運動の速度を律速する過程として、次の2つのメカニズムが考えられている。(1) 点欠陥の転位からの放出（吸収）速度が律速する、(2) 転位のまわりから十分遠方までの点欠陥の拡散速度が律速する。前者の場合、転位の上昇速度は、そのまわりの点欠陥濃度  $c_2$  の局所平衡濃度  $c'_0$  からのずれに比例し、 $c_2$  は十分遠方の濃度  $c$  に等しい。一方、後者では、 $c_2$  は常に  $c'_0$  に保たれ、拡散流束は十分遠方の濃度  $c$  と  $c'_0$  の差に比例する<sup>9)</sup>。両者は両極端の場合であって、実際はこの中間の状態が実現されるが、いずれにせよ上昇速度  $v_c$  は  $c - c'_0$  に比例すると考えてよい。 $\alpha$  を比例定数として、

$$v_c = \alpha(c - c'_0) \quad (8)$$

$\alpha$  は、上昇運動のメカニズムに依存し簡単には決められない量であるが、以下のような条件下では、 $\alpha$  を使わずに点欠陥の拡散係数  $D$  を決めることができる。少数の転位ループを含む平板結晶を高温から温度  $T$  まで冷却すると、過剰になった点欠陥は最大の sink である表面に向かって拡散移動する。転位ループも吸収するが、低転位密度の結晶では、この量は無視できる。したがって、過剰点欠陥の濃度分布は、図4のような分布すなわち、

$$\Delta c(x, t) = c_0 \sin(\pi x/d) \exp(\pi^2 D_x t/d^2) \quad (9)$$

と与えられる。ここで、 $x$  は試料表面に垂直にとった位置座標、 $d$  試料の厚さ、 $D_x$  は  $x$  方向の点欠陥の拡散係数である。過飽和度が十分高ければ、 $c - c'_0 \approx c - c_0$  と置いて良いから、(8) 式と (9) 式から次の関係式を得る<sup>4)</sup>。

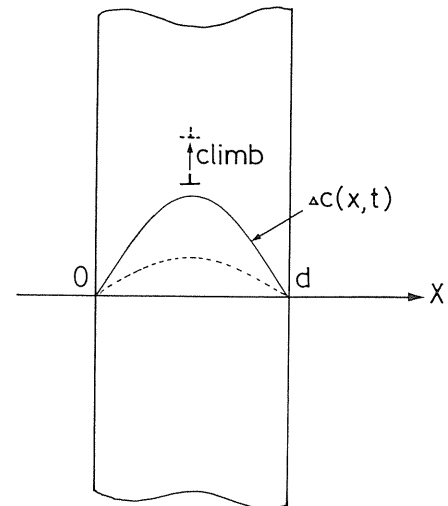


Fig.4. Concentration profiles of the excess point defects and dislocation climb<sup>18)</sup>.

$$L_t - L(t) = L_t \exp(-\pi^2 D_x t/d^2) \quad (10)$$

$L(t)$  は上昇距離であり、最終的には  $L_t$  だけ移動する。(9) 式には、 $\alpha$  も  $x$  も含まれていないから、上昇機構の詳細および転位が表面からどういう距離にあるかということにも無関係に、試料の厚さ  $d$  と上昇距離  $L(t)$  の測定のみから拡散係数  $D_x$  を求めることができる。ただし、転位は試料表面に平行に移動するものとしている。また、 $c - c'_0 \approx c - c_0$  の近似が許されるほど熱平衡状態からのずれが大きい状態を作る必要がある。

透過電子顕微鏡 (TEM) 観察では、電子線照射によって強制的に過剰点欠陥が導入されるが<sup>9)</sup>、XRT の場合、試料の温度を変えるだけで十分である。これは、完全性の高い結晶では表面のみが有効な sink, source として働き、さらに十分厚い結晶を用いると、温度変化によってもたらされる非平衡状態から平衡状態に移る過程で図4の分布を作ることが可能になる。

## 2.5 転位ループの縮小過程と自己拡散

$c \approx c_0$  の状態では、 $F_s$  と  $F_d$  を駆動力として転位ループは収縮する。この場合にも、点欠陥の放出速度が律速する場合と拡散律速の2つの場合が両

極端のメカニズムとして考えられるが、ここでは拡散律速として議論を進める。すなわち、転位の近傍の濃度  $c_2$  は常にその局所平衡濃度  $c_0$  に等しいとする。拡散で運び去られた分だけ転位から点欠陥が放出される（上昇運動をする）。これは、拡散方程式を解く問題に帰着し、上昇速度は次式で表される<sup>7)</sup>。

$$v_c = -\frac{dr}{dt} = \beta \frac{D_s}{b_n} \left[ \exp\left(\frac{F v_s}{kT b_n}\right) - 1 \right] \quad (11)$$

ただし、 $D_s$  は自己拡散係数、 $F$  は駆動力で  $F_d + F_s$  に等しい。また係数  $\beta$  はループの大きさに依存する定数で、平板試料の厚さ  $d$  に較べてループ径が十分大きければ、直線転位とみなせるが、逆に小さければ点状の発生源とみなされ、以下のように表わされる<sup>8)</sup>。

$$\beta = \begin{cases} \frac{2\pi}{\ln(d/2\ell_c)} & (2r \gg d) \\ \frac{4}{\pi} & (2r \ll d) \end{cases} \quad (12)$$

$$\beta = \begin{cases} \frac{4}{\pi} & (2r \ll d) \end{cases} \quad (13)$$

$\ell_c$  は転位の近傍で局所平衡濃度  $c_0$  が保たれる距離。XRTで観察されるような  $r$  の大きいループでは、 $F_d \ll F_s$  であり、 $\gamma_s$  が小さい場合は、(11) 式の指数関数の中は 1 よりも十分小さくなる。そのような場合には、(11) 式は

$$v_c \approx \beta \frac{D_s \gamma_s v_s}{b_n^2 kT} \quad (14)$$

と簡略される。また、積層欠陥を伴わない完全転位ループに対しては、

$$-\frac{dr^2}{dt} \approx 2\beta \frac{D_s v_s}{kT} \left[ \frac{2-\nu}{2} b_n^2 \left( \ln\left(\frac{4r}{\rho}\right) - 1 \right) + b_n^2 \ln\left(\frac{4r}{\rho}\right) \right] \quad (15)$$

となる。

(14) 式と (15) 式の比をとると、 $\beta D_s$  が消える。すなわち、完全転位ループと積層欠陥ループの収縮速度から、積層欠陥エネルギー  $\gamma_s$  が決定される<sup>10) 11)</sup>。そうすると、(14) 式あるいは (15) 式のどちらを使っても、自己拡散係数  $D_s$  を決めることができる。

### 3. SR-X線トポグラフィによるその場観察

#### 3.1 高速X線トポグラフィカメラ

転位の上昇運動のその場観察には、主として、フォトン・ファクトリー (PF) BL-15B に設置されている高速X線トポグラフィカメラを使用した。装置の詳細は文献<sup>12)</sup> を参照して頂くことにし、ここでは、転位の運動を観察するために特に工夫している点を紹介する。

転位の動的挙動を観察するには、リアルタイム観察が不可欠であり、X線TVシステム<sup>13)</sup> を利用し、図5に示すような構成とした。特に重要な点は、2画面のフレームメモリーを使用して、その場で転位の運動の有無を観察できるようにしている点である。すなわち、異なる時刻のトポグラフ像をAとB2つのメモリーに格納しておき、それを交互にモニタ画面に表示させることによって、わずかな転位の動きをその場で観察することができる。実験の次のステップを判断する上でも、これは欠かせない機能である。また、ビデオテープを再生して、転位の変位を測定する場合も、この機能を持つメモリーが不可欠である。撮影時の温度、圧力等のデータは、ビデオテープの音声トラックにデジタルデータとして録音してあり、再生時に画面と同期して読み出すことができる。

上記のような観察と測定には、放射光の高輝度性と共に白色性が役に立っている。一連の観察において、試料もTV管球も動かさないことが肝要であり、そうしなければ、上で述べた2画面の比較はほとんど意味を失ってしまう。モノクロメータを通すと、温度変化による回折条件の変化を追跡

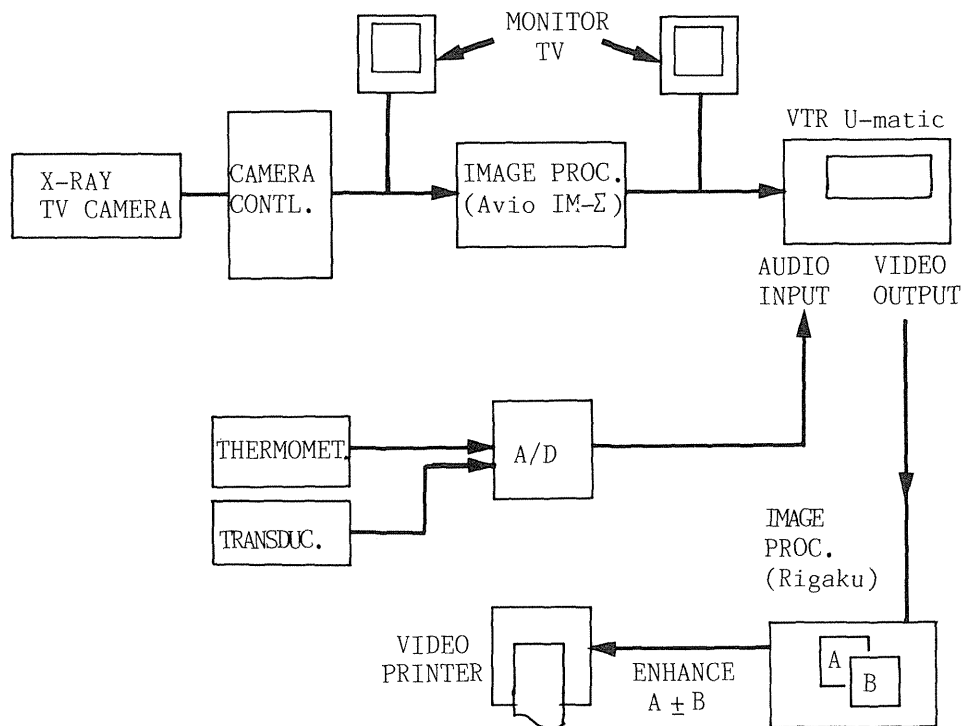


Fig.5. A TV XRT system for real time observations.

するために試料およびTVを回転移動させなければならぬ。試料の温度上昇というやっかいな問題があるにもかかわらず白色X線を用いる最大の理由はこの点にある。

### 3. 2 静水圧下におけるトポグラフ観察

冒頭で述べたように、点欠陥パラメータの圧力依存性を求めることが非常に重要であり、静水圧下のトポグラフ観察を可能にする必要がある。高圧力と言っても、氷I<sub>h</sub>の圧力範囲は200MPaまでであるから、今の場合それほど大きな圧力が要る訳ではない。問題は、試料室の大きさにある。前節で述べた方法を用いるためには、十分厚い試料を使う必要があり、厚さに較べて十分大きな径の平板試料を必要とする。氷の場合、必要な厚さは2～3 mmである。

試料室の大きさを約5 mm × φ 16mmとして、図6の装置を製作した。試料を圧力媒体と共に圧力セルの中に封入し、中空の油圧プレスでそれを圧縮する方式である。透明なアクリル板（厚さ

8 mm）を窓として使用し、150MPaまで加圧できた。圧力は、シリンダーの油圧から求められる圧縮力を高圧セルの断面積で除した値としたが、念のため圧力融解点を確認した。試料室の冷却は、液体窒素からの蒸発ガスを吹きつける方式によって行い、0℃から-70℃まで十分な安定度が得られた<sup>16) 19)</sup>。

X線の通路には、吸収係数の小さい材料ばかりであるが、それでもかなりの厚さになるので、透過率はかなり低下する。観察に適した反射にX線TVを合わせてから、 $\theta - 2\theta$ を回転しながら、低角側（短波長側）に移動して、強度最大の条件に設定した。だいたい、0.6A近辺で最大となり、この時の透過率は約5%である。元々試料の発熱防止にAlの吸収板を入れているので、これを薄くすることによって強度不足は、どうにか解決した。

まだ、いくつかの問題点を残しているが、コンパクトな装置で高圧力下のトポグラフ観察が可能になったことの意義は大きい。

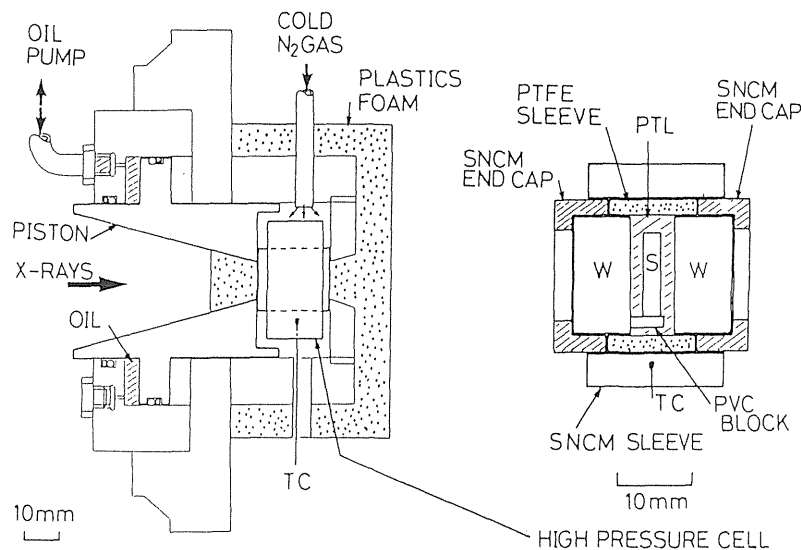


Fig.6. The high-pressure apparatus for in situ  $\lambda$ -ray topography<sup>19)</sup>.

#### 4. 氷結晶の点欠陥パラメータ

##### 4.1 点欠陥の種類と平衡濃度

点欠陥の種類と同程と平衡濃度の絶対測定法としては、格子定数と熱膨張の同時測定による Balluffi & Simons 法<sup>14)</sup>が有名であるが、点欠陥濃度が低い場合には極めて困難になる。ここでも、XRTによる転位ループの観察が威力を発揮する。体積比としてはわずかな量であっても、1原子層に延ばすと大きな面積になるからである。高温の平衡状態から冷却した時に、過剰となった点欠陥が全て転位ループとして析出したものとして、その数と大きさから過剰になった点欠陥の数(濃度)が求まる。ただし、過剰点欠陥の全てを捕捉できるような条件を整える必要がある。冷却中の点欠陥の拡散距離よりも十分厚い試料を使うことによって、結晶内部で過剰になった点欠陥が表面に逃げるのを防ぎ、かつ、過剰点欠陥が転位ループに析出する時間的余裕があるくらいの冷却速度で冷却しなければならない。氷の場合、試料の厚さ5~6 mm, 冷却速度200°C/h程度で、この条件をほぼ満たすことができる<sup>3)</sup>。

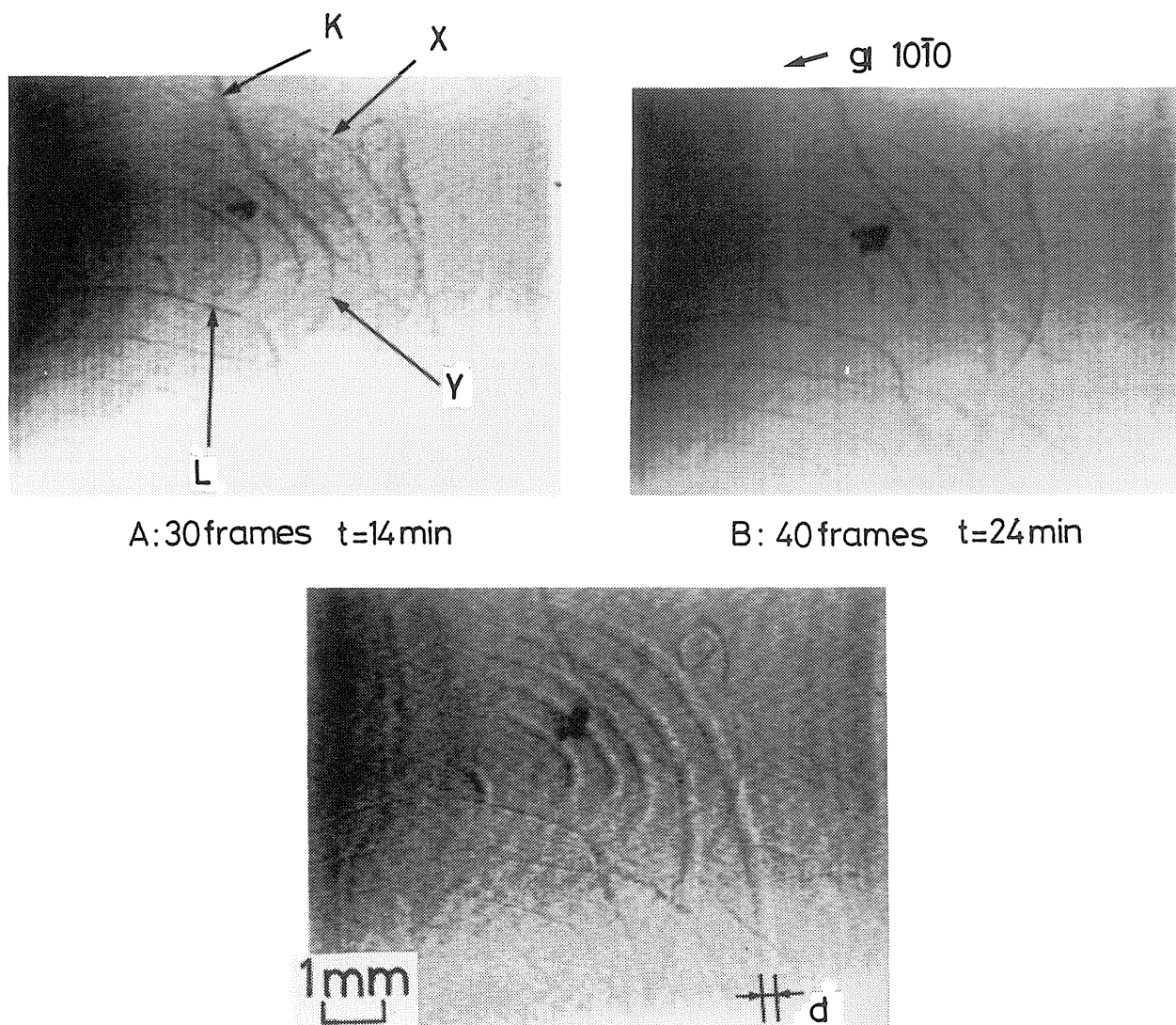
優勢な点欠陥の種類を決めるには、冷却によって発生した転位ループの型を決めれば良い。通

常、回折コントラストの違いで空孔型か格子間型かを定めるが、これはそう簡単ではない。われわれは、もっと直接的な方法として、ループ面に垂直応力をかけて、ループが収縮するか拡大するかで型を決定した。例えば、図3(b)の格子間型ループに上下方向の圧縮応力を加えること、この刃状転位は右側へ移動する。この結果、氷結晶中で優勢な点欠陥が自己格子間分子であることは疑う余地のない事実となった<sup>5)</sup>。さらに、上記の方法でその形成エネルギー $E_f^i$ 、形成エントロピー $S_f^i$ が表1のように求められた。ただし、上記の方法で直接求まるのは、冷却前の温度と冷却後の温度における平衡濃度の差であり、また空孔濃度との差でもあるが、表1の値はこれらを見捨てて求めた値である。この点および測定精度に難点はあるが、 $10^{-7}$ のオーダーの点欠陥濃度を測定し得たことおよび氷という身近な物質中の点欠陥の基本的性質を決定した事は、XRT研究の大きな成果の1つと自負している。

##### 4.2 拡散係数

2.4節で述べた方法を用いて自己格子間分子の拡散係数 $D^i$ を求めるためには、試料に適当な温



Fig.7. Climb motion of dislocations in ice <sup>10)</sup>.

度変化を与え、上昇運動をトポグラフ観察すれば良い。濃度測定とは違って、図4のようななだらかな濃度分布が必要であるから、比較的薄い試料(2~3mm)に数十°C/hの温度変化を与えた後、温度を一定に保つ。図7は、この時のトポグラフ観察側である。X、Y等の記号で示した転位が $b=c$ ( $c$ は紙面に垂直)の完全転位ループであり、紙面(底面)に沿って上昇運動をする。左下の写真は、トポグラフAとその10分後に撮影されたトポグラフBの差分像であり、X、Y等の転位が白線から黒線まで距離 $d$ 動いているのが分かる。転位KとLは、バーガース・ベクトル $b$ が紙面に平行

であり、全く動いていない。このような観察から、転位の上昇運動距離を時間の関数として測定することができる。図8に測定例を温度変化と共に示した。このグラフで上昇距離が飽和した値が、(10)式の $L_r$ であり、 $\ln(L_r - L)$ と時間 $t$ のプロットから、 $D'$ が図9のように求められ、移動の活性化エネルギー $E_a'$ とエントロピー項 $D'$ が表1のように求められている。

温度を長時間一定に保つと、2.5節で述べた転位ループの縮小過程が観察される。図10に収縮速度のグラフを示したが、積層欠陥ループの方は様々な速度が得られる。これは、図11に示すよう

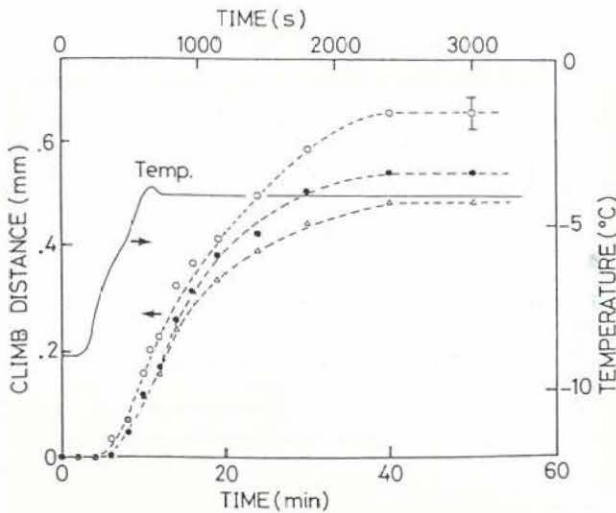


Fig.8. Climb distance vs time plot <sup>10)</sup>.

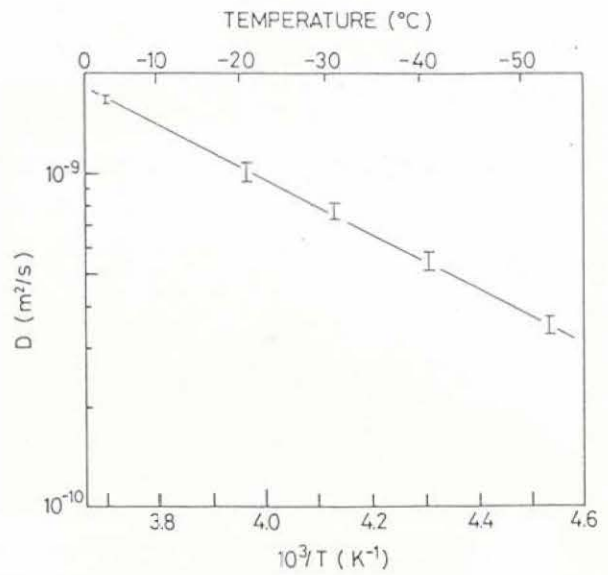


Fig.9. Diffusion coefficient of self-interstitials in ice <sup>10)</sup>.

Table 1 Self-interstitial parameters for ice

$c_s^I$ (mole fraction)	$E_f^I$ (eV)	$S_f^I/k$	$D^I$ (m <sup>2</sup> /s)	$E_m^I$ (eV)	$D_0^I$ (m <sup>2</sup> /s)
$2.8 \times 10^{-5}$	0.40	4.9	$2.0 \times 10^{-9}$	0.16	$1.8 \times 10^{-6}$
(at $T_m$ )			(at $T_m$ )		

k: ボルツマン定数

に、転位のバーガース・ベクトルの大きさに相違があるためであり、(14) 式中の  $b_n$  が  $c/2$  の整数倍になっていることによるものである。図10の番号1のデータが、 $b_n = c/2$  (図11の(c)) に対応するもので、図3 (a) の構造を持つと考えられる。この収縮速度と完全転位ループの収縮速度 (図10の挿入図) の比から、この積層欠陥のエネルギー  $\gamma_s$  が  $0.31 \text{ mJ/m}^2$  と決定された<sup>11)</sup>。これは非常に小さな値であり、氷結晶中に大面積の積層欠陥が容易に現れることの原因である。また、立法晶の氷  $I_c$  と  $I_h$  のエネルギー差が非常に小さい ( $16 \text{ J/mole}$ ) ことを意味している。

氷の自己拡散係数は、トレーサ法で数多くの測定例がある。前節で述べた平衡濃度  $c_s^I$  と  $D^I$  の積が、トレーサ法の結果と良く一致することが確認

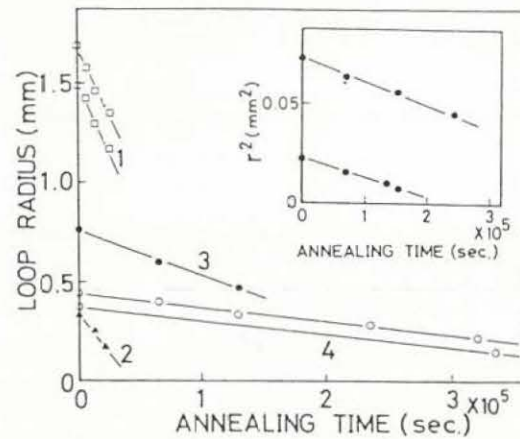


Fig.10. Shrinkage rates of the faulted loops (1~4) and the unfaulted loops (inset) in ice at  $-20^\circ\text{C}$  <sup>11)</sup>.

されており<sup>11)</sup>、また上記の結果から (14)、(15) 式を用いて求められる  $D_s$  の値もほぼ良い一致を示す。

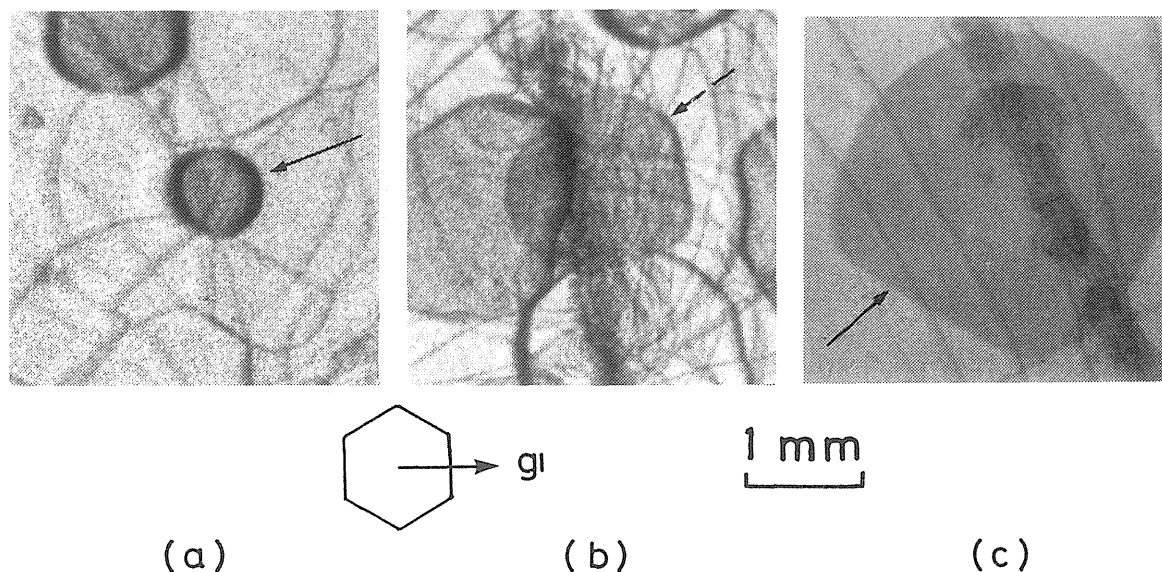


Fig.11. X-ray topographs of the faulted loops <sup>11)</sup>. Shrinkage data 1,3 and 4 in Fig 10 were measured on the loops (c), (b) and (a), respectively.

#### 4.3 平衡濃度と拡散係数の圧力依存性

冒頭で述べたように、自己拡散係数と融解現象の間には一定の関係がある。金属や一部の分子性結晶では、自己拡散の活性化エンタルピー  $H_s$  が融点  $T_m$  に比例することが経験的に知られている。すなわち

$$D_s = D_0 \exp(-\gamma T_m / T) \quad (16)$$

$\gamma$  は定数である。自己拡散の活性化体積を  $V_s$  とすると、

$$V_s = -kT \left( \frac{\partial \ln D_s}{\partial p} \right)_T = k\gamma \left( \frac{\partial T_m}{\partial p} \right) \quad (17)$$

$$H_s = -k \left( \frac{\partial \ln D_s}{\partial (1/T)} \right)_p = k\gamma T_m \quad (18)$$

となり、Clausius-Clapeyronの式を用いて次の関係式を得る。

$$\frac{V_s}{H_s} = \frac{\Delta V_m}{\Delta H_m} \quad (19)$$

ただし、 $\Delta H_m$  と  $\Delta V_m$  は融解時のエンタルピー変化（融解熱）と体積変化である。氷の場合、 $\Delta V_m < 0$  であるから、 $V_s$  も負の値  $-0.82V_s$  が期待される。しかし、

$$V_s = V_r + V_m \quad (20)$$

であり、点欠陥の形成体積  $V_r$  と移動の活性化体積  $V_m$  を独立に検討する必要がある。

まず  $V_r$  については、分子容  $V_0$  と点欠陥のまわりの体積緩和  $V_r$  を用いて、格子間原子に対して、

$$V_r^i = -V_0 + V_r^i \quad (21)$$

と表わされる。要するに、表面の原子を1個格子間位置に押し込んで ( $-V_0$ )、まわりの格子を少し膨張させる ( $+V_r^i$ ) と、系全体で  $V_r^i$  の体積変化を生ずる。空孔はこの逆であるが、いずれにせよ  $V_0 > V_r$  であるから、 $V_r^i > 0$  で  $V_r^i < 0$  である。すなわち、圧力の増加によって、空孔濃度  $c_v^i$  は減少し、 $c_e^i$  は増加する。温度変化の代わりに圧力を変化

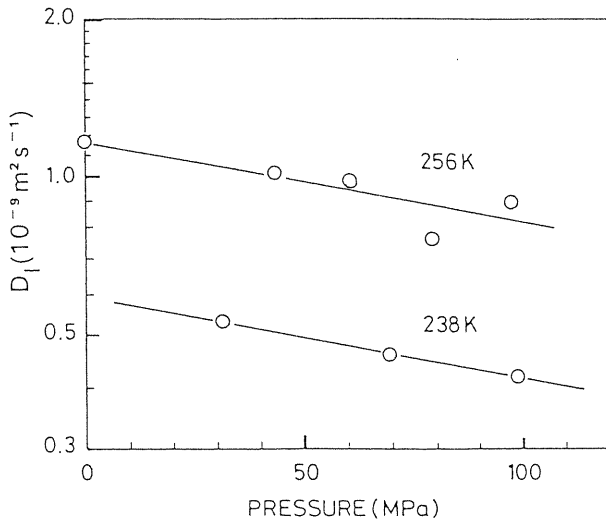


Fig.12. Diffusion coefficient of self-interstitials in ice as a function of pressure <sup>19)</sup>.

させて、発生する転位ループの数から、 $V_i'$ を求めることができる。結果は、大略 $-0.8V_s$ と見積もられている<sup>15)</sup>。

一方、 $V_m$ の方は、ごく最近高圧下のXRT観察によって初めて求められた<sup>19)</sup>。図12に示すように、100MPaまでの $D_i$ の測定に成功し、 $V_m \approx 0.37V_s$ が得られた。これは、格子間分子の移動に伴って、分子容の3分の1程度の体積膨張が生ずることを意味している。上記の $V_i'$ の値と合わせると、 $V_s \approx -0.4V_s$ と負の値が得られるが、(19)式の予測値には及ばない。また、ループの収縮速度から求めた $D_i$ の圧力依存性はむしろ $V_s > 0$ を示しており<sup>16)</sup>、常圧下のようなコンシステントな結果は得られていない。さらに、NMRによる緩和時間測定の結果は、高圧ほど緩和時間が短くなる傾向を示しており、 $V_s \approx -0.56V_s$ が報告されている<sup>1)</sup>。

以上のように、高圧下の点欠陥パラメータはまだ確定されていないので、(19)式が成立するかどうか分らないというのが現状である。しかし、常圧下で成功を収めたXRTによる測定が、高圧下でも有効であることは、 $D_i$ の測定に成功したことで明らかであり、今後の研究の進展によってこの問題に実験事実をもって答えることができよう。

## 5. おわりに

XRTという巨視的な観察手法を使って点欠陥というマイクロ欠陥の挙動を定量的に明らかにし得ることを氷結晶を例として説明した。特に強調したのは、一連の手法は、平衡濃度と点欠陥拡散係数を独立に測定できるという他の方法にはない特徴を持っているという点である。さらに、後者の測定には非平衡状態から平衡状態に変化する途中を観察することが本質的に必要であり、高速XRTの出現なしには不可能な実験である。今後は、融解現象の問題と絡めて、高圧下における測定に重点を置いて研究を進める予定であり、ますますシンクロトロン放射光の重要度が増すことになろう。

ここで紹介した研究は、下記の方々との共同研究であり、記して感謝の意を表します。東晃北大名誉教授(現国際基督教大教授)ならびに伊藤泰蔵(現トムソンジャパン)、東久美子(現長岡雪氷防災実験所)、雨海真也(現NKK)、星亮二(現信越半導体)、金原滋(北大工学部)の各氏である。また、桐谷道雄名古屋大学教授には、測定方法についてご教示を頂いた。深く感謝致します。

## 文献

- 1) J.M. Chezeau, S. Mc Guigan and J.H. Strange, Dynamics of Molecular Crystals (Elsevier 1986) 491.
- 2) T. Hondoh, T. Itoh and A. Higashi, Jpn. J. Appl. Phys., **20**, L737(1981).
- 3) K. Goto, T. Hondoh and A. Higashi, Point Defects and Defect Interactions in Metals(University of Tokyo Press 1982)174.
- 4) K. Goto, T. Hondoh and A. Higashi, Jpn. J. Appl. Phys., **25**, 351(1986).
- 5) T. Hondoh, K. Azuma and A. Higashi, J. Phys., **48**, C1-183(1987).
- 6) M. Eldrup, J. Chem. Phys., **64**, 5283(1976).
- 7) J.P. Hirth and J. Lothe, Theory of Dislocations(Mc Graw - Hill 1968) 557.
- 8) D.N. Seidman and R.W. Balluffi, Phil. Mag., **13**, 649(1966).
- 9) M. Kiritani and H. Takata, J. Nucl. Mater. **69/70**, 277(1978).
- 10) P.S. Dobson, P.J. Goodhew and R.E. Smallman, Phil. Mag. **16**, 9(1967).
- 11) T. Hondoh, T. Itoh, S. Amakai, K. Goto and A. Higashi, J. Phys. Chem., **87**, 4040 (1983)
- 12) S. Suzuki, M. Ando, K. Hayakawa, O. Nittono, H. Hashizume, S. Kishino and K. Kohra, Nucl. Instr. Meth. Phys. Research, **227**, 584 (1984)
- 13) J. Chikawa, F. Sato, T. Kawamura, T. Kuriyama, T. Yamashita and N. Goto, X-ray Instrumentation for the Photon Factory:Dynamic Analyses of Micro Structures in Matter (KTK Scientific Pub. 1986) 145.
- 14) R.O. Simmons and R.W. Balluffi, Phys. Rev., **117**, 52 (1960).
- 15) 後藤久美子, 北海道大学博士論文 (1986).
- 16) 星亮二, 北海道大学修士論文 (1990).
- 17) A. Fukuda, T. Hondoh and A. Higashi. J. Phys., **48**, C1-163 (1987).
- 18) T. Hondoh, A. Goto, R. Hoshi, T. Ono, H. Anzai, R. Kawase, P. Pimienta and S. Mae, Rev. Sci. Instrum., **60**, 2494 (1989).
- 19) T. Hondoh, R. Hoshi, A. Goto and H. Yamagami, Phil. Mag., **63**, 1 (1991).
- 20) J.W. Corbett and J.C. Bourgoin, Point Defects in Solids vol.2 (Plenum Press 1975) 25.

## きいわーど

### 転位ループ (dislocation loop)

閉曲線をなす転位は全て転位ループと呼ばれるが、この解説では、点欠陥の析出によって生ずる転位ループのみを考えている。すなわち、原子空孔あるいは自己格子間原子がある特定の結晶面上に板状に析出すると、その周縁に転位が発生し、転位ループとなる。この時、厚みが格子周期の整数倍であれば、ループ内部は元の結晶と同じ構造になり、完全転位ループと呼ばれる。整数倍ではない時は、ループ面に積層欠陥を伴う転位ループ (faulted loop) になる。

### 転位の上昇運動 (climb motion of dislocation)

下図の泡模型を参照して頂きたい。図 (a) を原子列 (3方向) に沿って横から見ると、 $\perp$ 印のところでは原子列が途切れているのが分る。これが刃状転位である。ただし、3つの原子列のうち、水平方向の原子列は途切れていない。この刃状転位が水平方向にAA'面上を動くと、この面を境いに上下の結晶が相対的に1原子間距離横にずれる。これをすべり運動といい、この面をすべり面という。一方、この転位が上下方向に動くためには、途切れた原子列を補うか除いてやらねばならない。この図では、過剰に存在する空孔を吸収して上へ動いている。このようなすべり面に垂直な方向への運動を上昇運動という。X線トポグラフィでは、空孔のような点欠陥を観ることはできないが、その挙動は転位の上昇運動を観察すれば分るとというのが、本解説の趣旨である。

