

Bi 結晶中の格子欠陥の機械的および電氣的性質

本橋嘉信*, 柴田孝夫*, 大竹周一**

(昭和49年9月9日受理)

Mechanical and Electrical Properties of Lattice Defects in Bismuth Crystal

Yoshinobu MOTOHASHI, Takao SHIBATA and Syuichi OTAKE

Abstract:—Atomic arrangements around lattice defects, i. e., vacancies, dislocations and stacking faults in a bismuth crystal are investigated. It becomes evident that vacancies and dislocations having some edge component in a {001} and a {111} planes have dangling unpaired electrons along their links or lines. The electrical properties of the vacancies and the dislocations are discussed in terms of Fermi statistical approximation by Read.

A possibility of dislocation dissociation into the Shockley partials is discussed, and an expression is obtained for an energy of the stacking fault between the Shockley partials in a (111) plane:

$$\gamma = [6.76 \sin^2 \theta + 7.25 \cos^2 \theta + 12.2 \cos 2\theta] \frac{1}{\rho(\theta)} \ln \frac{\rho(\theta)}{r_0},$$

where θ is the angle between dislocation line and the Burgers vector, $\rho(\theta)$ is a radius of curvature of the partial, and r_0 is the dislocation core radius.

It is also discussed that some intersections of primary slip dislocations to forest dislocations, and interactions between the primary dislocations and vacancies cause the work-hardening of the crystal, and it is found that cross-slip of screw dislocations in the (111) plane may be difficult because of the existence of covalent layers between the (111) planes.

1. 緒 言

Bi 結晶 (菱面体構造) は非常に異方性が強く, 結晶塑性^(1,2)あるいは電気磁氣的性質⁽³⁾にも強い異方性のあることが知られている。著者はこれまで Bi 結晶の転位の性質, 結晶塑性等について調べ^(1,2,4-6), (111) <110> 主じりの変形曲線が三段階硬化を示す⁽¹⁾, 活性な二次的じり系は {001} <110> が優勢であるなどを変形前後の転位挙動観察と比較検討し⁽²⁾, さらに三段階硬化の一因として変形中の不動転位の発生等を明らかにして来た⁽⁷⁾。

本報では Bi 結晶中の格子欠陥, すなわち原子空孔, 転位および積層欠陥について幾何学的構造を調べ, それか

ら推論される性質と結晶塑性等の関係, 例えば三段階硬化におよぼす転位挙動, 殊に転位間の交叉, 空孔との相互作用, 交叉じりなどの影響について検討し, さらに原子空孔ならびに {001} <110> 系および {111} <110> 系の転位の刃状成分を持つ転位線に沿って dangling bond が存在することを明らかにし, その電氣的性質についても検討した。菱面体結晶中の転位の周囲, 特に転位芯の部分の原子配列は全く不明である。しかし模型的に導入した転位の周りの原子の幾何学的配列から, その機械的性質をかなりの程度知ることが出来る。この様な方法によって従来 *fcc*, *bcc*, *hcp*, *diamond* 結晶などの種々の性質が明らかにされてきたところである。

* 茨城大学工学部機械工学科 (日立市中成沢町)

** 東京理科大学理学部 (東京都新宿区神楽坂)

2 格子欠陥の幾何学的構造

Bi の結晶構造は Fig.1 に示すように単純立方格子を対角線方向に引き伸ばした形で^(8,9), (111) 方向に共有結合層, 金属結合層が積み重なった構造を持ち, 空

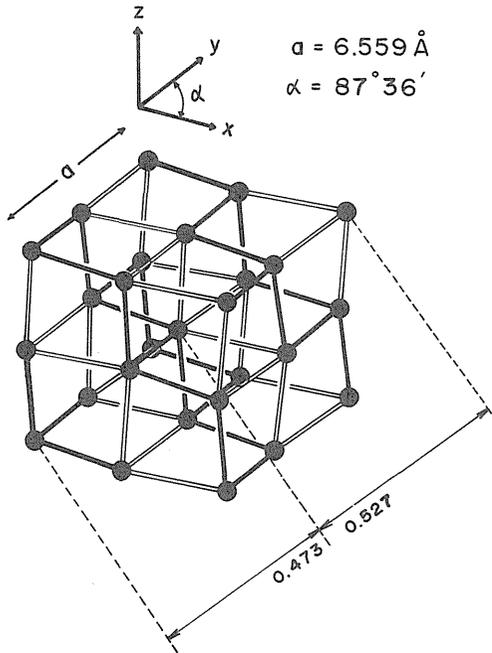


Fig. 1 The structure of bismuth. Each atom has three nearest neighbors as indicated by the thick lines.

間群は $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ である。図で太実線が共有結合, 二重線が金属結合を示す。この共有結合が結晶塑性に重要な影響を及ぼしているはずである。以下に順次, 原子空孔, 転位, 積層欠陥について, その幾何学的構造とその特徴, 性質について述べる。

2.1 原子空孔

Fig.2 は (111) 面の積層を (111) 方向から見たものである。実線は共有結合を示している, また白丸は一枚上の原子面を, 黒丸は下の原子面を示す。図中 A, A', A'' と記したのはそれぞれ単一の原子空孔である。A'-A' の空孔は対になって B のような形に成った方が安定と思われる。同様に A''-A''-A'' は C 形と成った方がより安定であろう。D は 4 個の空孔が集まった場合を示している。図に示される様に原子空孔は必ず共有結合が不对であるいわゆる dangling bond を持つ。凝縮した空孔数を N_v ,

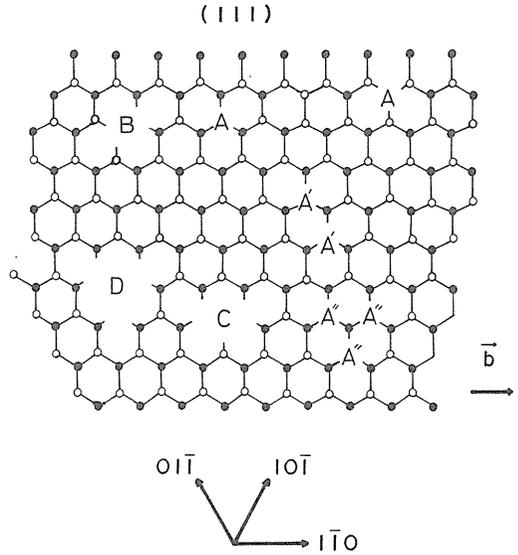


Fig. 2 Arrangement of atoms in the (111) close-packed planes. White circles, black circles and thick lines in the figure represent atoms in an upper layer, atoms in an under layer and covalent bonds between the layers, respectively. Marks A, A' et al. show vacancy sites.

dangling bond 数を N_D とすると

$$N_D = N_v + 2 \tag{1}$$

の関係がある。

2.2 転位

Bi の送り面は従来 (111)^(1,10), {001}^(2,11), {111}^(10,11), {112}⁽¹¹⁾ 面が知られている。Fig. 3 は (111) 面上の原子配列で白丸が上, 黒丸が下の原子面

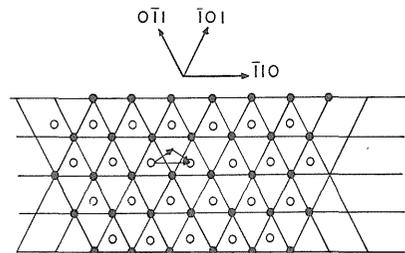


Fig. 3 Slip in a (111) <110> system, and a possibility of dislocation dissociation into the Shockley partials.

を示す。(111) 面の送りは金属結合層間で起こるので, 図の上下の原子面間は金属結合層と考える。送り方向は <110> であるが, fcc, hcp 結晶と同様にパーガースベ

クトルが $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ の完全転位は, バーガー スベクトルが $\langle 1\bar{1}\bar{2} \rangle$ の Shockley 型部分転位に分解する可能性がある。部分転位への分解エネルギーを ΔE とすると

$$\Delta E = \frac{1}{4\pi} (K_1 b_1^2 - K_2 b_2^2 - K_3 b_3^2) \ln \frac{R}{r_0} - \gamma \omega \quad (2)$$

である。^{*} $\Delta E > 0$ ならば分解した方がエネルギー的に安定である。ここで K_1, K_2, K_3 はそれぞれ $(111) \langle 1\bar{1}0 \rangle$, $(111) \langle 1\bar{1}\bar{2} \rangle$, $(111) \langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ 各迂り系転位のエネルギー因子で, 弾性定数および転位の幾何学的配置によって決まる定数である。 b_1 および b_2, b_3 はそれぞれ $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ および $\langle 1\bar{1}\bar{2} \rangle$, $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ 方向のバーゲースベクトルの大きさ, r_0 は転位芯半径, R は結晶の大きさの程度, γ は部分転位の積層欠陥エネルギー, ω はその間隔である。 K_1, K_2, K_3 としてそれぞれ数値計算された結果⁶⁾, 19.2, 19.4, 19.4 ($\times 10^{10}$ dyne/cm²) を用い, $b_1 = 4.736\text{\AA}$, $b_2, b_3 = 2.617\text{\AA}$, $R \approx 10^{-4}$ cm, $r_0 \approx 2b_1$ 程度とすると, $\Delta E \approx 9.14 \times 10^{-5} - \gamma \omega$ (erg/cm) となる。従って $\gamma \omega < 9.14 \times 10^{-5}$ ならば分解可能である。 $\gamma \omega$ の評価については後述する。

Fig. 4 は $\{001\}$ 面上の原子配列を示したもので大丸が上側, 小黒丸が下側の原子面を示す。⊕印は上下の各原子が共有結合で結ばれていることを示す。 $\{001\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 迂り系の転位を作ってみると, その刃状成分の転位線に沿って上側の原子の結合の手が不对となる, いわゆる dangling bond が生じている。この dangling bond の間隔を C とすると

$$C = b \operatorname{cosec} \alpha \quad (3)$$

である。ここで b の大きさは $\{001\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 転位では

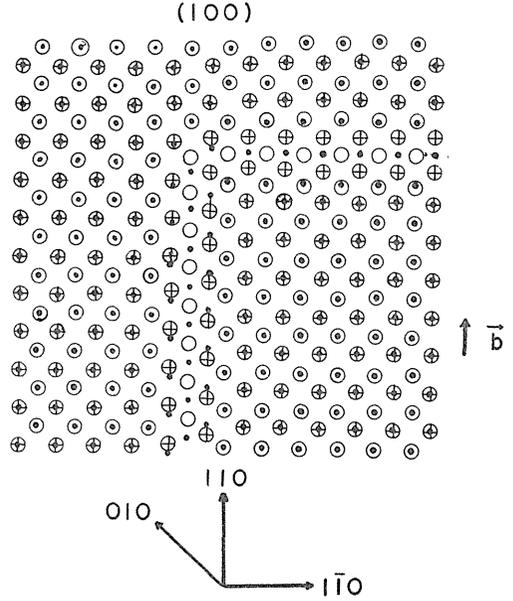


Fig. 4 Arrangement of atoms in the $\{001\}$ planes and a dislocation lying in the $\{001\}$ plane. ⊕ represents atoms which combined with a covalent bond between the atoms and ⊕ shows a dangling unpaired bond.

4.536 Å, $\{001\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 転位では 4.736 Å となる。共有結合はほぼ $\langle 001 \rangle$ 方向にあり, また上下の各原子

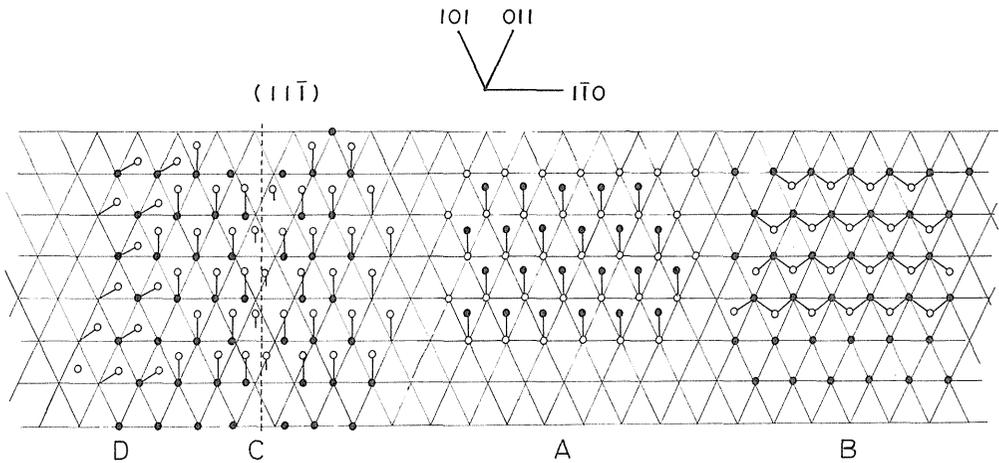


Fig. 5 Arrangement of atoms in the $\{11\bar{1}\}$ planes. (a) and (b) Stacking sequence of the $\{11\bar{1}\}$ planes is $\cdots ABABAB \cdots$. (c) An edge dislocation lying in the A layer.

* 転位芯のエネルギーおよび反応前後の転位線の長さ変化を無視した。転位芯エネルギーは弾性エネルギーと比較して1桁程度小さいので, (2)式はこれらの考慮なしでも正当な式であろう。

が共有結合で結ばれている原子は $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って間隔 b で配列している。従って転位線は $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向に位置する方がエネルギー的に安定である。これは転位の弾性エネルギーの計算結果からも確認されている²⁾

Fig. 5 は $\{11\bar{1}\}$ 面上の原子配列を示したものである。図中AおよびBに示すように $\{11\bar{1}\}$ 面間の共有結合配列は二種類あり、それらが……ABABAB……のように積層している。 $\{11\bar{1}\}$ の迂りを考える場合、共有結合数の少ない面間の方が迂り易いと思われる。図中Cは転位線が $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向にあり、バーガース・ベクトルが $\langle 1\bar{1}0 \rangle$

の転位を示したものである。この場合も dangling bond が存在し、その間隔を C とすると、

$$C = b \cos 28^\circ 38' \operatorname{cosec} \alpha \quad (4)$$

で与えられる。 α は転位線とバーガース・ベクトルとのなす角である。Dと示したのはバーガース・ベクトルが $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ の完全転位が部分転位に分解する場合の模型である。共有結合は前の位置からおよそ 60° 回転せねばならず $\{11\bar{1}\}$ 面上の転位が部分転位に分解するのはエネルギー的に不利のように思われる。

2.3. 積層欠陥

Bi 結晶中における Heidenrich-Shockley 型積層欠陥

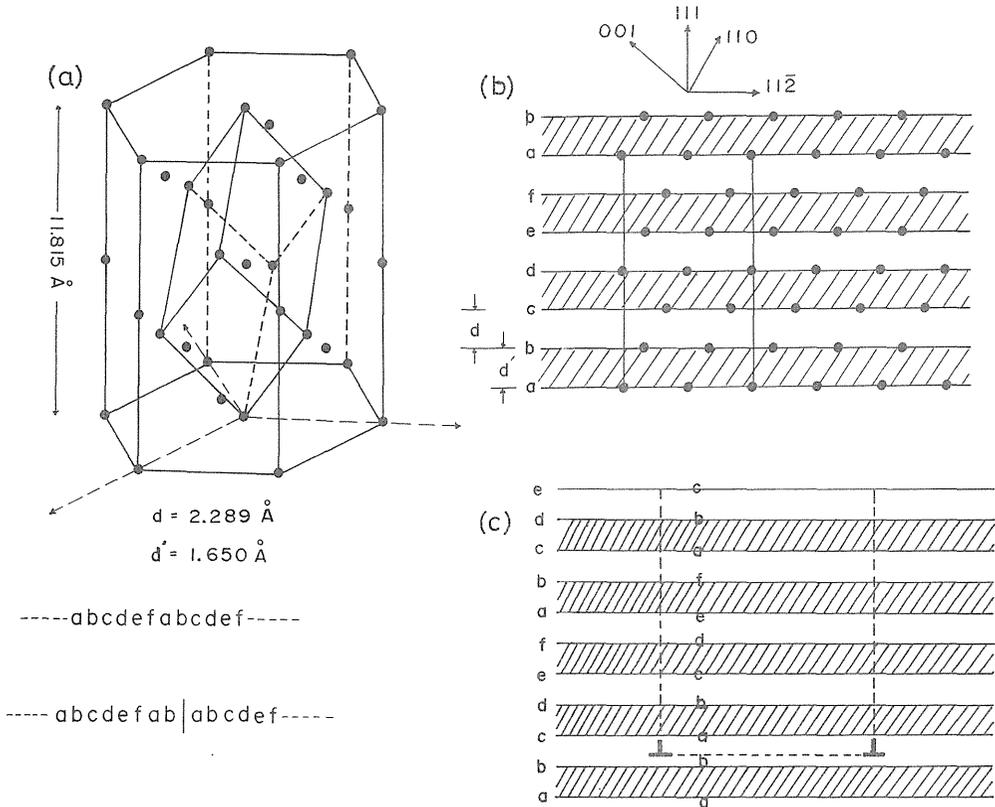


Fig. 6 Stacking fault in a (111) plane. (a) Representation of a hexagonal lattice for Bi crystal. (b) The normal stacking sequence of the (111) planes is denoted by …… abcdef …… . (c) Dissociation of a $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ dislocation into two Shockley partial dislocations separated by a stacking fault.

および原子空孔の凝縮によって出来る intrinsic 型積層欠陥について述べる。Fig.6は(111)面の積層を $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向から見た図である。原子面の積層は…abcde**f**abcde…のように六原子面ごとの周期で同じ位置に原子面が来

る。この積層で斜線をつけた部分、例えば ab, cd 面間は共有結合層であり、bc, de 面間等は金属結合層である。^(8,9)(111) $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 型完全転位が(111) $\langle 11\bar{2} \rangle$ 型の二種の半転位に分解した場合を Fig. 6 (c) に示し

た。半転位間に積層欠陥が存在し、その原子面の積層は…… abcdefab labcdef ……となり積層不整が存在する。Heidenrich-Shockley型積層欠陥のエネルギー γ の表式を求めよう。三本の完全転位の node での線張力の力学的平行から

$$\gamma = T / \rho \quad (5)$$

が導かれる。¹³⁾ここで T は線張力、 ρ は半転位の曲率半径である。転位の線張力と単位長さのエネルギー $E(\theta)$ の間には

$$T(\theta) = E(\theta) + d^2 E(\theta) / d^2 \theta \quad (6)$$

の関係がある。¹⁴⁾Bi結晶の(111) $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 型完全転位での $E(\theta)$ は

$$E(\theta) = \frac{b_2^2}{4\pi} \left[K_{\text{edge}} \langle 111 \rangle \langle 1\bar{1}2 \rangle \sin^2 \theta + K_{\text{screw}} \langle 111 \rangle \langle 1\bar{1}2 \rangle \cos^2 \theta \right] \ln \frac{R}{r_0} \quad (7)$$

で与えられる。(5)(6)および(7)式より

$$\gamma = \frac{b_2^2}{4\pi} \left[K_{\text{edge}} \langle 111 \rangle \langle 1\bar{1}2 \rangle \sin^2 \theta + K_{\text{screw}} \langle 111 \rangle \langle 1\bar{1}2 \rangle \cos^2 \theta + 2 \left(K_{\text{edge}} \langle 111 \rangle \langle 1\bar{1}2 \rangle - K_{\text{screw}} \langle 111 \rangle \langle 1\bar{1}2 \rangle \right) \cos 2\theta \right] \frac{1}{\rho(\theta)} \ln \frac{\rho(\theta)}{2b_1} \quad (8)$$

ここで $R \rightarrow \rho(\theta)$ 、 $r_0 \rightarrow 2b_1$ とした。 γ は θ に依存しないので ρ が θ の変化に依存することになり $\rho(\theta)$ とした。 K 値は数値計算されていて⁶⁾ $K_{\langle 111 \rangle \langle 1\bar{1}2 \rangle \text{edge}} = 19.4 \times 10^{10}$ 、 $K_{\langle 111 \rangle \langle 1\bar{1}2 \rangle \text{screw}} = 13.3 \times 10^{10}$ (dyne/cm²)である。従って

$$\gamma = (6.76 \sin^2 \theta + 7.25 \cos^2 \theta + 12.2 \cos 2\theta) \frac{1}{\rho(\theta)} \ln \frac{\rho(\theta)}{2b_1} \quad (9)$$

となる。(単位は $\times 10^{-6}$ erg/cm²)。

次に γ と ω の関係を求める。Bi結晶では剛性率マトリックス中で C_{14} 、 C_{24} 等が零でないため[111]軸の回転に対してhcp結晶のように等方性はない。しかし(7)式を等方性結晶に対する次式¹⁵⁾

$$E_{\text{iso}}(\theta) = \frac{b^2}{4\pi} \left[\frac{\mu}{1-\nu} \sin^2 \theta + \mu \cos^2 \theta \right] \ln \frac{R}{r_0} \quad (10)$$

と比較すると、 $\mu / (1-\nu) = 19.55 \times 10^{10}$ (dyne/cm²) $\approx K_{\langle 111 \rangle \langle 1\bar{1}2 \rangle \text{edge}}$ 、 $\mu = 13.1 \times 10^{10}$ (dyne/cm²) $\approx K_{\langle 111 \rangle \langle 1\bar{1}2 \rangle \text{screw}}$ であり $E_{\text{iso}}(\theta) \approx E(\theta)$ である。ここで μ および ν はそれぞれ多結晶における剛性率およびポアソン比でありそれぞれ 13.1×10^{10} (dyne/cm²)、0.33である。¹⁶⁾従ってBi結晶では[111]軸に関する回転に対してほとんど等方と考えて良いと思われる。¹⁷⁾によれば[111]軸の回転に対して等方な結晶では、 γ と ω の関係が

$$\omega = \frac{b^2}{8\pi\gamma} \left[K_{\text{edge}} \langle 111 \rangle \langle 1\bar{1}2 \rangle (1-2\cos 2\theta) + K_{\text{screw}} \langle 111 \rangle \langle 1\bar{1}2 \rangle (1+2\cos 2\theta) \right] \quad (11)$$

で与えられる。刃状転位に対しては $\theta = 90^\circ$ とにおいて

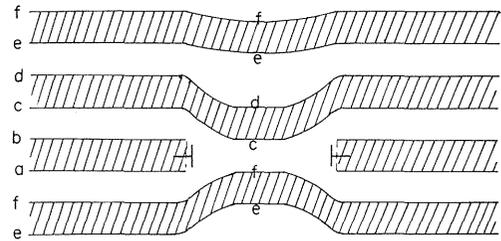
$$\gamma\omega = (3K_{\langle 111 \rangle \langle 1\bar{1}2 \rangle \text{edge}} - K_{\langle 111 \rangle \langle 1\bar{1}2 \rangle \text{screw}}) b^2 / 8\pi \quad (12)$$

(12)式に b_2 、 $K_{\langle 111 \rangle \langle 1\bar{1}2 \rangle \text{edge}}$ などの数値を入れて計算すると

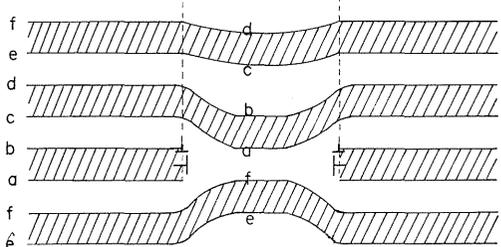
$$\gamma\omega \approx 1.22 \times 10^{-5} \text{ (erg/cm)}$$

となる。 $\gamma\omega < 9.14 \times 10^{-5}$ なので(111) $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 型の完全転位はShockley半転位に分解した方がエネルギー的に有利であることが分かる。

次に空格子点が(111)面上に凝縮して出来る欠陥、すなわちintrinsic型積層欠陥について考える。ここで述べることはextrinsic型積層欠陥に対しても同様に成り立つ。例えばa面が抜けた場合積層は…… abcdeflbcdefabcd ……となるが、このときb面上の原子の共有結合は全部不対となり不安定と考えられる、それ故空格子点が凝縮する場合、a、b面が同時に抜ける型をとるであろう。



(a) ---- abcdef | cdefab ----



(b) ---- abcdef | abcdef ----

Fig. 7 Formation of an intrinsic stacking fault as a result of the precipitation of one layer of vacancies.

その場合の積層はFig. 7(a)に示すように…… abcdefl cdefabc ……であるが、欠陥面上下の原子が同じ位置に隣り合わせるためエネルギー的に不利である。そこで上下が相対的に $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向に滑って積層が…… abcdefl abcdef ……のように成ると考えられる。この場合

$\langle 11\bar{2} \rangle$ 型半転位が Frank 転位に追加される (Fig. 7(b))

2.4. 転位間および空孔との相互作用

(111) $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 主転位が三段階硬化を示す一因として転位の反応による不動転位の形成が考えられるが²⁾これについては別に発表するので、ここでは転位間の交叉、らせん転位の交叉、空孔との相互作用等と結晶の硬化の関係について述べる。Fig. 8は(111) $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 系の刃状転位がジョグを持っている場合を示す。ジョグの部

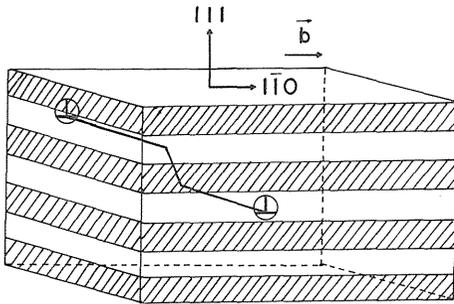


Fig. 8 A jog of an edge dislocation in a (111) plane. The jog is in the covalent layer.

分は共有結合層中に存在し非常に動きにくいと思われる。このように(111) $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 転位がジョグを作ると動きにくい転位となる。以下(111) $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 主転位が運動して $\{001\}\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ などの林転位と交叉する場合のジョグの形成について述べる。(111) $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 主転位の第一段階で運動している転位はほとんど(111)面上にある転位である。何故なら(111) $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 主転位の次に活性な $\{001\}\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ の流動応力は主転位のそれのおよそ30倍も大きい²⁾そこで主転位系転位が運動して林転位と交叉する場合について主に考える。以下ではバース・ベクトルが b_1, b_2 の転位をそれぞれ b_1 転位、 b_2 転位と呼ぶ。(a)刃状転位同志の交叉で b_1 と b_2 が直交する場合：Fig. 9(a)に示すように b_1 転位が運動して b_2 転位と交叉する場合、 b_2 転位に大きさ b_1 のジョグが出来る。 b_1 転位が(111) $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 主転位、 b_2 が $\{001\}\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ などの林転位とすると、主転位にジョグはなく主転位は交叉後硬化しない(交叉に要するエネルギーは考えない)。 b_1 転位が $\{001\}\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 系、 b_2 が(111) $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 系の場合主転位系にジョグを生じる。しかしこの交叉は $\{001\}\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 系が活発となっている主転位の第三領域、あるいは $\{001\}\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 系の単転位方位での変形に重要であり三段階硬化への意義は少ない

と考えられる。(b)刃状転位同志で b_1, b_2 が平行な場合：Fig. 9(b)に示すように b_1, b_2 転位のどちらを(111)

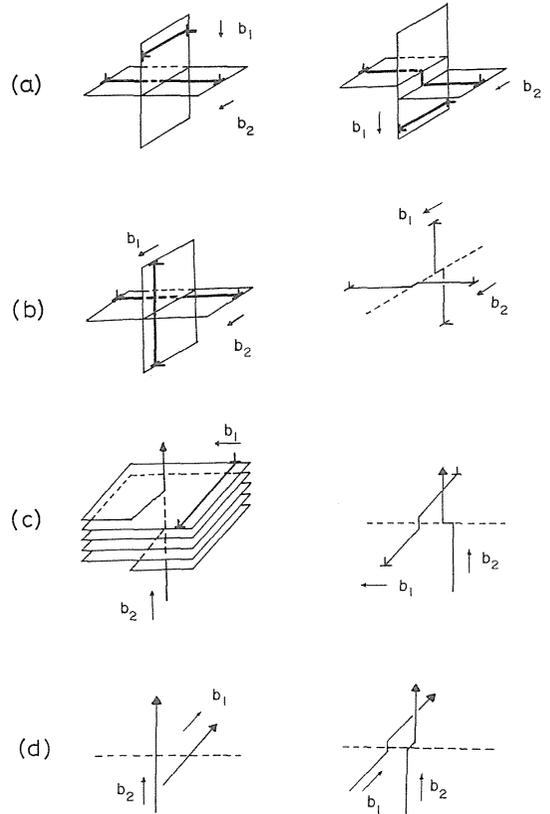


Fig. 9 Intersection of dislocations. (a) Intersection of edge dislocation with slip vectors at right angles to each other. (b) Intersection of edge dislocation with parallel slip vectors. (c) Intersection of an edge dislocation with a right-handed screw dislocation. (d) Intersection of screw dislocations. (after Read¹⁶⁾)

$\langle 1\bar{1}0 \rangle$ の主転位系としても共有結合層中にジョグを生じない。ジョグの部分はいずれもらせん転位となる。これらの交叉は硬化にあまり寄与しないと思われる。(c)刃状転位とらせん転位の交叉： b_1 転位が主転位、 b_2 が林転位の場合、 b_1 が運動して交叉後に主転位は共有結合層を通るジョグを生じる。林転位としては $\{001\}\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 系のらせん転位の存在が考えられるので²⁾この交叉は(111) $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 系主転位の加工硬化に大きな影響を及ぼしている。次に b_1 が $\{001\}\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 系の転位、 b_2 が主転位の場合、交叉後主転位に刃状成分を持つジョ

グを生じる。刃状転位は切り面が定まっているので、ジョグの部分は非保存的運動、すなわち点欠陥または格子間原子の列を後に残すことになり、この交叉も硬化の要因である。(d)らせん転位同志の交叉： b_1 転位が $(111) \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 系の場合、交叉後共有結合層中にジョグを生じる、(ジョグが (111) 面内に存在する場合は除く)このジョグは刃状転位であり非保存的運動をしなければならない。 b_2 が $(111) \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 主切りの場合も同様である。これらの交叉は硬化の要因である。

その他、 $(111) \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 主切りの加工硬化の要因の一つにらせん転位の交叉切りがある。Fig. 10 に示すよ

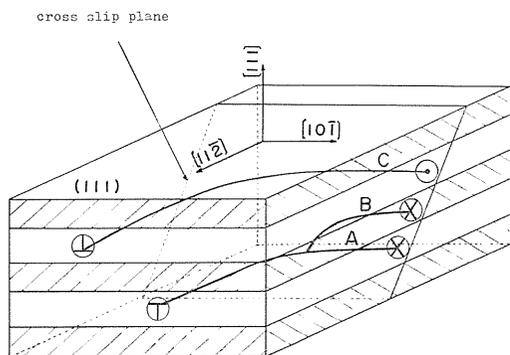


Fig. 10 Illustration showing the cross slip model of Bismuth single crystal.

⊕: positive edge dislocation, ⊗: negative edge dislocation, ⊙: positive screw dislocation, ⊗: negative screw dislocation, : covalent bond layers, : metallic bond layers.

うに金属結合層中に存在するらせん転位Aが例えば $\{001\}$ 面を交叉切り面として交叉切りする場合、図中Bと示したように共有結合層中を通らねばならない。共有結合層を通過する際のパイエルポテンシャルは金属結合層中のそれよりかなり高いであろうから、 (111) 面上のらせん転位の運動はその面上にかなり束縛されている。結晶の内部応力が高くなった状態とか、変形温度の高い場合らせん転位が部分的に交叉切りするであろう、この場合キックの部分が共有結合層中に存在することになる。

次に $(111) \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 系刃状転位が空孔(格子間原子)と相互作用する場合、Fig. 11 に示すように空孔(格子間原子)を吸収すれば一原子面上昇(下降)してジョグを生じる。この場合上昇(下降)した転位は共有結合層中に存在することになり、非常に動きにくい転位である。このため $(111) \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 転位と空孔(格子間原子)との

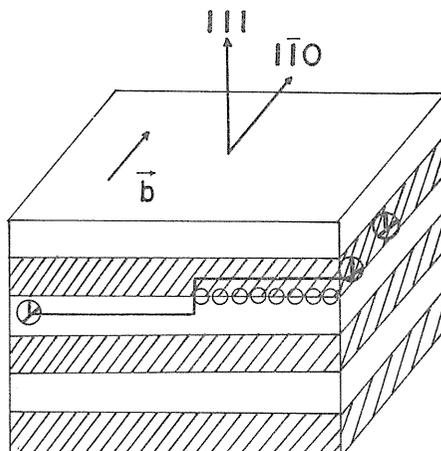


Fig. 11 Interaction between an edge dislocation in a (111) plane and vacancies.

相互作用は結晶を硬化させる要因であると思われる。

3. 原子空孔および転位の電気的性質

原子空孔は2.1章で述べたように dangling bondを有する。固体金属の空孔の場合には、自由電子ガス中に $-Ze$ の点電荷が存在するとするモデルにより、空孔の周囲に遮へいポテンシャル

$$V_p = -\frac{Ze}{r} \exp(-\lambda r) \quad (13)$$

が生じ、この V_p が伝導電子を散乱するという考え方がある。¹⁹⁾ここで Z は金属母体の原子価、 e は素電荷、 r は空孔中心からの距離、 λ は母体の電子密度で定まる正の定数である。しかしBiのように共有結合を有する結晶では上述の取り扱いよりも、Read^{20), 21)}が半導体結晶中の転位についてモデル化した理論が適当と思われる。Bi結晶における急冷欠陥(主に空格子点)がアクセプターであるという報告もあり、²²⁾ここではdangling bondがアクセプターとして作用しているとして問題を扱い、Bi結晶中の空孔のdangling bondが電子を捕獲する比率と温度 T との間の表式を求める。

原子空孔は温度 T において平衡濃度 N_0 を示す:

$$N_0 = A \exp\left(-\frac{G_F}{\kappa T}\right) \quad (14)$$

ここで G_F は空孔を一個作るのに要する自由エネルギー、 κ はボルツマン定数である。このうち N 個の空孔がアクセプターとして作用しているとする、その全体に対する比率は

$$f = \frac{1}{3N_0} \sum_{i=1}^N n_i N_i \quad \begin{matrix} n_i = 0, 1, 2, 3 \\ N_i = 1 \end{matrix} \quad (15)$$

である。\$n = 0, 1, 2, 3\$ はそれぞれ dangling bond に電子が \$0, 1, 2, 3\$ 個捕獲される場合である。空孔間の相互作用が無視出来るほど各空孔が離れており、さらに各空孔は常に単独に存在していると仮定する。一個のアクセプター空孔は伝導電子を反発するのでその周りに正の空間電荷を持った球状の領域が形成されると考える。結晶中のドナー不純物、アクセプター不純物、ホール、伝導電子の密度をそれぞれ \$N_D, N_A, p, n'\$ とすると、空間電荷密度は \$\rho = e(N_D - N_A + p - n')\$ で与えられる。ここで球状領域内の電荷密度は均一に分布しているとす。球状領域の半径を \$R(n)\$ とすれば、中性条件より

$$R(n) = \sqrt[3]{\frac{3ne}{4\pi\rho}} \quad (16)$$

空孔の dangling bond が一個の電子を捕獲した場合のエネルギーレベルを \$\varepsilon_v\$、フェルミエネルギーを \$\varepsilon_F\$ とする。ただしエネルギーは伝導帯の下端から上方に向かって測った値とする。(Fig. 12) フェルミレベルにあ

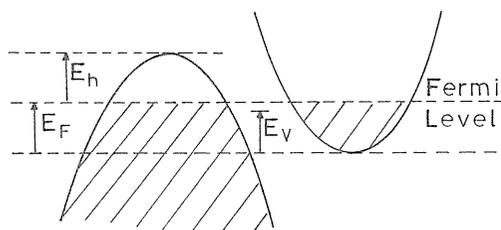


Fig. 12 Energy bands of bismuth. \$E_F\$: Fermi energy, \$E_v\$: Vacancy (dislocation) acceptor level.

る伝導電子が捕獲されると系の自由エネルギーの増分を捕獲された電子数で割ったもの \$F\$ は

$$F = \varepsilon_v - \varepsilon_F + \varepsilon_s(f) - S(f)T \quad (17)$$

で与えられる。ここで \$\varepsilon_s(f)\$ は静電エネルギー、\$S(f)\$ はエントロピーである。\$\varepsilon_s(f)\$ を求めよう。系の静電エネルギーは \$1/2 \sum \psi_i q_i\$ で与えられる。ここで \$\psi_i, q_i\$ はそれぞれ \$i\$ 番目の電荷での電位および電荷量である。ここで \$\psi_i = \sum_j q_j / 4\pi\epsilon r_{ij}\$ (\$i \neq j\$), \$r_{ij}\$ は \$i\$ 番と \$j\$ 番の電荷間距離、\$\epsilon\$ は誘電率。ここで \$\psi\$ を電子に基づく電位 \$\psi_e\$ と空間電荷に基づく電位 \$\psi_c\$ との和と考える：\$\psi = \psi_e + \psi_c\$。従って系のエネルギーは二種の電位および二種の電荷より次の四つの場合に分けて考えることが出来る。(1)空間電荷と空間電荷の相互作用エネルギー、\$\varepsilon_c\$。(2)捕獲され

た電子間の相互作用エネルギー、\$\varepsilon_e\$。(3)電子と空間電荷間の相互作用エネルギー、\$\varepsilon_{ec}\$。(4)空間電荷と電子の相互作用エネルギー、\$\varepsilon_{ce}\$。以下それぞれの場合の静電エネルギーを求める。

1) 中心に \$n\$ 個の電子が捕獲され、そのまわりを均一な電荷密度を持った空間電荷が球状に取り巻いて中性状態に保たれているとする。\$\psi(r)\$ を中心から \$r\$ の距離の点の電位(空間電荷だけに基ずく)とすると

$$\begin{aligned} \psi_c(r) &= \frac{R^3(n)\rho}{3\epsilon r} + C \quad r > R(n) \\ \psi_c'(r) &= \frac{\rho r^2}{6\epsilon} + C' \quad r < R(n) \end{aligned} \quad (18)$$

となる。境界条件、\$r = R(n)\$ で \$\psi_c(R(n)) = \psi_c'(R(n))\$, \$r \to \infty\$ で \$\psi_c(r) = 0\$ より

$$\psi_c(r) = \frac{\rho}{6\epsilon} (r^2 + R^2(n)) \quad r < R(n) \quad (19)$$

が導かれる。従って捕獲される電子 1 個当りの静電エネルギーは

$$\varepsilon_c = \frac{1}{2n} \int_0^{R(n)} \psi_c(r) \rho 4\pi r^2 dr = \frac{8\pi \rho^2 R^5(n)}{45\epsilon n} = \frac{ne^2}{10\pi\epsilon R(n)} \quad (20)$$

2) 一個の空孔内の dangling bond 内の相互距離を \$r_0\$ とすると、

$$\begin{aligned} \varepsilon_e &= 0 \quad (n = 0, 1) \\ \varepsilon_e &= \frac{1}{2} \sum_i \psi_i q_i = \frac{e^2}{8\pi\epsilon r_0} \quad (n = 2) \\ &= \frac{3e^2}{8\pi\epsilon r_0} \quad (n = 3) \end{aligned} \quad (21)$$

3) \$r_0 \ll R(n)\$ であるから、\$n\$ 個の電子は殆んど中心に位置していると考えて良い。従って \$\psi_e(r) = -ne/4\pi r\$ である。静電エネルギー \$\varepsilon_{ec}\$ は

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ec} &= -\frac{1}{2n} \int_0^{R(n)} \psi_e(r) \rho 4\pi r^2 dr = -\frac{e\rho R^2(n)}{4\epsilon} \\ &= -\frac{3ne^2}{16\pi\epsilon R(n)} \end{aligned} \quad (22)$$

4) (19)式で \$r = 0\$ とすれば \$\psi_c(0) = \rho R^2(n)/6\epsilon\$、故に

$$\varepsilon_{ce} = -\frac{e\rho R^2(n)}{12\epsilon} = -\frac{ne^2}{16\pi\epsilon R(n)} \quad (23)$$

系の静電エネルギー \$\varepsilon_s\$ は \$\varepsilon_s = \varepsilon_c + \varepsilon_e + \varepsilon_{ec} + \varepsilon_{ce}\$ で与えられる。\$n = 0\$ の場合は \$\varepsilon_s = 0\$ で dangling bond が電子を一個も捕獲しない場合である。\$n = 1\$ の場合、中性の空間に突然 \$-e\$ の電荷が生じたと考えると \$\varepsilon_e = \varepsilon_{ec} = 0\$ である。従って

$$\varepsilon_s = \varepsilon_c + \varepsilon_{ce} = -\frac{7e^2}{80\pi\epsilon R(1)} \quad (24)$$

となる。静電エネルギーは負であるので、全ての空孔に 1 個の電子が捕獲されることになる。 $n = 2$ の場合、

$$\epsilon_s = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{3e^2}{10\pi\epsilon R(2)} \quad (25)$$

$r_0 \ll R(2)$ であるので $\epsilon_s > 0$ 。従って 1 個の空孔に 2 個の電子が捕獲されると静電エネルギーは増大し、フェルミレベルにある電子が dangling bond に捕獲される時減少するエネルギーと平衡するまで空孔は電子を捕獲する。ここで $e^2/8\pi\epsilon_0 r_0 \approx 2.4$ (eV) であり、Bi のフェルミエネルギー ~ 0.015 (eV) と比較するとおおよそ 160 倍大きい。従って Bi 結晶では全ての空孔が一個の電子を捕獲し、さらにその何割かの空孔がもう 1 個の電子を捕獲して平衡していると考えられる。ある温度で N_0 個の空孔があり、それぞれ 1 個の電子を捕獲し、そのうち N 個の空孔が 2 個の電子を捕獲しているとするときの捕獲された電子 1 個当りの静電エネルギーは

$$\epsilon_s = \frac{1}{(N+N_0)} \left[\frac{e^2 N}{8\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{7e^2(N_0-N)}{80\pi\epsilon R(1)} - \frac{3e^2 N}{10\pi\epsilon R(2)} \right] \quad (26)$$

で与えられる。捕獲された電子数の全体に対する比率 f はこの場合

$$f = \frac{N+N_0}{3N_0} \quad \left(\frac{1}{3} \leq f \leq \frac{2}{3} \right) \quad (27)$$

である。従って

$$\epsilon_s(f) = \frac{1}{3f} \left[\frac{e^2(3f-1)}{8\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{3e^2(3f-1)}{10\pi\epsilon R(2)} - \frac{7e^2(2-3f)}{80\pi\epsilon R(1)} \right] \quad (28)$$

次にエントロピーを求めよう、 $3N_0$ 個の dangling bond 中 N_0+N に電子が捕獲される方法の数は

$$W = (3N_0)! / (N+N_0)! (3N_0)! / (N+N_0)! \quad (29)$$

で与えられる。従って dangling bond 1 個当りのエントロピーは

$$fS(f) = \frac{\kappa \ln W}{N+N_0} f = -\kappa [f \ln f + (1-f) \ln(1-f)] \quad (30)$$

で与えられる。従って 1 個の dangling bond 当りの自由エネルギーは

$$fF(f) = f[\epsilon_v + \epsilon_s(f) - \epsilon_F(T) - S(f)T] \quad (31)$$

である。 f は極小条件より

$$\epsilon^* = \epsilon_F(T) - \epsilon_v + \kappa T \ln(1/f-1) \quad (32)$$

となる。ここで

$$\epsilon^* = \frac{3e^2}{8\pi\epsilon_0 r_0} + \frac{21e^2}{80\pi\epsilon R(1)} - \frac{9e^2}{10\pi\epsilon R(2)} \quad (33)$$

である。 $\epsilon = \epsilon^* + \epsilon_v$ とすれば

$$f = 1 / \{1 + \exp((\epsilon - \epsilon_F) / \kappa T)\} \quad (34)$$

となる。 ϵ_v は空孔が全然ない場合の伝導電子の濃度を n 、 N_0 個の空孔があるときの濃度を $\langle n \rangle$ とすれば

$$n - \langle n \rangle = 3N_0 f \quad (35)$$

で与えられるので、この式より求めた f および (33), (34) 式より ϵ_v が決定出来る。刃状成分転位に沿って生じる dangling bond については、それがアクセプターとして作用していると考えたと Read^{(20), (21)} の理論がそのまま適用できる。

4. 結 言

Bi 結晶中の格子欠陥、すなわち原子空孔、転位、積層欠陥の幾何学的構造を調べ、それらの機械的並びに電気的性質を検討した。原子空孔および $\{001\}$, $\{11\bar{1}\}$ 面に属する転位の刃状成分に沿って dangling bond が存在することを明らかにし、それらの電気的性質をフェルミ統計近似を用いて調べ、電子を捕獲する比率 f と温度 T 間の表式を求めた。

(111) $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 主じりの三段階硬化の要因として転位の交叉、特に林転位群が $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 型らせん転位である場合の交叉が重要であることを示した。さらに主じり転位の交叉送り、原子空孔との相互作用などが硬化の要因であることが判明した。(111) 主じり面上に存在する $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 型完全転位が Shockley 型半転位に分解する可能性について検討し、さらに半転位間に生じる積層欠陥のエネルギー γ の表式を求めた。本報で述べた事は他の菱面体結晶、例えば Sb, As などにも適用出来るものである。

参 考 分 献

- 1) 大竹周一, 本橋嘉信: 日本金属学会誌, 37(1973), 44.
- 2) 本橋嘉信, 大竹周一: 日本金属学会誌, 37(1973), 978.
- 3) たとえば, R. N. Zitter: Phys. Rev., 127(1962), 1471.
- 4) S. Otake, S. Koike and Y. Motohashi: Japan. J. appl. Phys. 12(1973), 636
- 5) S. Otake, S. Koike and Y. Motohashi: Japan. J. appl. Phys., 13(1974), 424.
- 6) Y. Motohashi, S. Otake and T. Shibata: Japan. J. appl. Phys., 13(1974), 1287.
- 7) 本橋嘉信, 大竹周一, 柴田孝夫: Bi (菱面体構造) 結晶中の転位モデル, 応用物理連合講演会, (1973)
- 8) L. Pauling: J. Amer. Chem. Soc., 69(1947), 542.
- 9) G. S. Barrett: Structure of Metals, McGraw-Hill, New York, (1952), 217.

- 10) M. Georgieff and E. Schmid : Z. Phys., **36**(1926), 759.
- 11) C. Steegmuller and J. S. Daniel : J. Less - Common Metals , **27** (1972), 81.
- 12) J. J. A. P. ㊦投稿中
- 13) たとえは, D. Hull : *Introduction to Dislocations*, Pergamon press , Oxford , (1968), 153
- 14) G. Wit and J. S. Koehler : Phys . Rev. , **116** (1959), 1113
- 15) A. J. E. Foreman and W. M. Lomer : Phil. Mag., **46** (1955), 73.
- 16) J. Friedel : *Dislocations*, Pergamon Press, Oxford , (1964), 456.
- 17) Y. T. Chou : Acta metallurgica , **10**(1962), 739.
- 18) W. T. Read : *Dislocations in Crystals*, McGraw - Hill , (1953),
- 19) D. L. Dexter : Phys. Rev., **87** (1952), 768.
- 20) W. T. Read : Phil. Mag., **45** (1954), 775.
- 21) W. T. Read : Phil. Mag., **45** (1954), 1119.
- 22) G. A. Saunders and Z. Sumengen : Proc. Roy. Soc. London, **A329** (1972), 453.