

# 薄膜に現われる張力と膜の拡散クリープ

猪 股 吉 三

科学技術庁無機材質研究所 〒305 茨城県新治郡桜村並木 1-1

(1983年8月30日 受理)

## Tension Appearance in Thin Films and Their Diffusional Creep

Yoshizo INOMATA

National Institute for Research in Inorganic Materials  
1-1, Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki, 305

(Received August 30, 1983)

The nature of surface tension of liquid and crystal, the tension appearance in thin film, and their diffusional creep were discussed theoretically. The creep rate controlled by diffusion process for thin liquid film is shown as follows under the condition,  $\sigma_a$  being sufficiently large in comparison with the contribution of surface energy or tension, where  $\varepsilon$  is a strain observed on the film at time  $t$ ,  $D_l$  effective diffusion coefficient of liquid molecules,  $\delta$  thickness of the film,  $\sigma_a$  applied external stress, and  $V$  molar volume of the liquid.

Similarly the creep rate of the thin film of single crystal is shown for the condition where the value,  $(\sigma_a^2 V/2E)$ , is sufficiently large in contrast with the molar surface energy of the film, where  $D_s$  is effective diffusion coefficient of solid atoms and  $E$  Young's modulus of the crystal.

### 1. はじめに

液体や固体の表面エネルギーと表面張力は同等視されることが多く、しばしば混用される。平衡条件下での液膜の張力は、一般に注目する液体の表面エネルギーと表面張力とを数値的に同等視することによって評価できるが、前者はスカラー量であり、後者はベクトル量となり得る量であるから、表面や界面のエネルギーと張力は本来別のものであり、後者は前者に従属している<sup>1,2)</sup>。つまり、張力は、表面エネルギーを引き下げるために生じているのである。

ちなみに結晶の表面は、表面エネルギーを蓄積するが、表面に表面張力は働かない<sup>3)</sup>。結晶の表面に張力を認めることは、表面のみが内部と独立に膨張し得ると考えることであり、結晶の原子配列の規則性がこれを許さないからである。内部に構造の規則性をもたない液体と結晶の違いであり、結晶が安定した晶癖を示し得るの

はこのためである<sup>2)</sup>。

したがって周辺が自由な結晶膜の表面に張力は働かないことになるが、周辺を拘束した膜では、膜中での物質移動が可能なら、この物質移動を介し、結晶膜に張力が生ずる。いわゆるゼロクリープである<sup>4)</sup>。

この張力の発現ないし、ゼロクリープ条件は、通常結晶表面に表面張力を仮定することで説明されるが、前記したように結晶表面に張力は働かないのだから、この取り扱いは誤りである。

以下には、結晶膜に生ずる張力の背景を、応力下での膜の変形との関連で、液膜と対比しながら論理的に考察してみたい。この種の検討が、薄膜や薄膜積層素子の安定性や薄膜のクリープ変形等を考える際に必要であると考えるからである。

### 2. 液体の表面エネルギーと表面張力

液体の表面エネルギーは、液体の表面に存在する原子

の数と状態とに依存している。したがって、同じ環境条件下で、注目する系が保有する表面エネルギーを減少させるためには、系を構成する原子あるいは分子が表面エネルギーに関して有利な配列をとり、表面に存在する原子数あるいは分子数を減少させる必要がある。前者は、表面に独特の構造を与え、後者は、表面の原子間あるいは分子間距離を膨張させ、表面張力を生む。

まず、表面による液滴の圧縮を例に、表面エネルギーの性質を検討してみよう。計算の便宜上、表面エネルギーは、表面に一様に分布していると仮定<sup>1)</sup>しておこう。

半径  $r_0$  の球状液滴を考える。表面エネルギーを  $\varepsilon_i$ 、モル容積を  $V$  とすれば、この液滴 1 モルが保有する表面エネルギー、 $E_i$  は、

$$E_i = 3V\varepsilon_i/r_0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

表面が内部を圧縮することにより、内部に蓄積される弾性的歪エネルギー  $\Delta E_i$  は、圧縮から開放された液滴の体積を  $v_0$ 、圧縮により実現する体積変化を  $\Delta v$ 、体積変化率を  $\varepsilon$ 、体積弾性率を  $G$  として次のようになる<sup>1)</sup>。

$$\begin{aligned} \Delta E_i &= V \int_0^{\Delta v/v_0} \varepsilon \cdot G \cdot d\varepsilon = V \left( \frac{\Delta v}{v_0} \right)^2 \left( \frac{G}{2} \right) \\ &= \left( \frac{P^2}{2G} \right) \cdot V = 9 \left( \frac{\Delta r}{r_0} \right)^2 \left( \frac{G}{2} \right) \cdot V \quad \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

式中  $P$  は  $(\Delta v/v_0)$  に対応する液滴の内圧の上昇分である。一方この圧縮に伴う表面エネルギーの減少は、

$$\Delta E_i = -3V\varepsilon_i \cdot \Delta r/r_0^2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

であるから、平衡条件

$$(\Delta E_i + \Delta E_s)/\Delta r = 0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

を解いて次式を得る。

$$\Delta r = 2\varepsilon_i/3G \quad \dots\dots\dots (5)$$

(5) 式の  $\Delta r$  は液滴の径の影響を受けない。約 25°C の水を例に計算すると、

$$\varepsilon_i = 72 \text{ erg/cm}^2$$

$$G = 2 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$$

であるから、

$$\left. \begin{aligned} \Delta r &= 2.4 \times 10^{-9} \text{ cm} \\ P &= 1.44 \times 10^2 \times \left( \frac{1}{r_0} \right) \text{ dyne/cm}^2 \\ \Delta v &= 3.02 \times 10^{-8} \times r_0^2 \text{ cm}^3 \\ \Delta E_i/\Delta E_s &= -\Delta E_i/E_i = 2.4 \times 10^{-9} \times \left( \frac{1}{r_0} \right) \end{aligned} \right\} \dots\dots (6)$$

となる。水の分子容は、約  $3 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{molec.}$  であり、液滴の半径が  $10 \text{ \AA}$  以上で (6) 式の  $\Delta v$  は常にこの分子容より大きい。つまり水滴では、表面による圧縮で、表面上の総原子数を減少させることが可能となる。

そして、この状況下では、表面には張力が働かなければならない。内部圧力の上昇が起るからである。また、ここで述べた圧縮の過程で液滴内部に蓄積される歪エネ

ルギーは、始め表面に存在したエネルギーのごく一部であることには留意しておく必要がある。

液滴は、この操作を通じて表面上にあった原子あるいは分子を内部につめ込んだことになる。液滴の内部エネルギーを異常に高めることなくこのつめ込みができるか否かが圧縮が起るか否かと関係し、表面が内部と独立に膨張できるか否かが表面に張力が働くか否かと関係して、両者は不可分の関係にある。結晶では、この二つの操作が共に内部の結晶構造を破壊し、この破壊に大きなエネルギーを必要とするので圧縮は起らず、表面張力も働かない。

液体は、この構造をもたないので一般につめ込みが可能と考えられるが、巨大分子やある種のプラスチックやガラスのように、分子間に強い架橋が実現している系では、物質が見掛上液体の如く振舞ったとしても圧縮が実現し、張力が発現すると断定できなくなる。結晶に準じた状況が生ずるからである。

### 3. 液膜に働く力

液体の表面や界面が関与する平衡や変形速度の議論は、本来それらのエネルギーを基準に行なうのが正しい姿勢であるが、液体の場合には、表面張力を用いることにより、平衡条件の理解が単純化される場合がある。

液中の気泡や液滴の内圧とか液膜に働く力の評価は好例である。既に分っていることだが、後述する事柄と関係するので液膜に働く力について記しておこう。

厚み  $\delta$  で、単位幅を有する長さ  $l$  の液膜を考える。この液膜に力  $f$  を働かせて  $dl$  だけ伸長させるのに必要なエネルギーを  $\Delta E_{\text{ext}}$  とするとこれらと表面エネルギー  $\varepsilon_i$  の関係は次のようになる。

$$f = \frac{\Delta E_{\text{ext}}}{\Delta l} = 2\varepsilon_i \quad \dots\dots\dots (7)$$

表面の単位長さ当たり  $\gamma_i$  の張力が働いているとすれば、膜の表裏を考えて、

$$f = 2\gamma_i \quad \dots\dots\dots (8)$$

となり、(7) 式と (8) 式から次の結果が得られる。

$$\gamma_i = \varepsilon_i \quad \dots\dots\dots (9)$$

つまり表面張力と表面エネルギーとは等しいことになる。前者の単位は、例えば、 $\text{dyne/cm}$ 、後者のそれは、 $\text{erg/cm}^2$  であるから一寸妙だが、(7) 式に示されるように、液膜の伸長に要するエネルギーの距離による微分\*、 $(dE_{\text{ext}}/dl)$  が液膜の張力となるからである。

液膜では、この伸長操作により、内部に弾性歪を堆積せず、エネルギーが表面にのみ局在しているため、(9)

\* 厳密に考えれば、液体の表面エネルギーも結晶と同じく不連続<sup>1)</sup>なので連続関数としての微分はできない。以下の記述でも同様である。

式の関係が得られるのである。したがって  $f$  に直交する液膜の断面に働く応力  $\sigma$  は、次のように表わされる。

$$\sigma = 2\epsilon_l/\delta \dots\dots\dots (10)$$

次項でふれる、周辺を拘束された結晶膜に発生する張力との比較で液膜の張力を考えたり、クリープ変形を考えるのに (10) 式は都合がよいので示しておく。

#### 4. 単結晶薄膜に働く力

前項で述べたのと同じ幾何学的状態にある単結晶薄膜を考える。この単結晶膜を、膜内で物質が拡散できる温度に加熱し、所定温度に到達させ、厚さ  $\delta$ 、単位幅で長さ  $l$  のこの膜の周辺を固定する。この薄膜には時間の経過に伴って張力が発生するはずである。

結晶が、拡散を介して膜の表面に平行な面内で格子を伸長させ、表面に露出する原子数を減少させ、厚みを増して表面エネルギーの減少を計ろうとするからである。

この格子の伸長と膜内の弾性歪とは直接関係するから、平衡条件は、この膜の表面エネルギーと歪エネルギーの合計を極小とするような格子歪で示すことができる。この歪を  $\epsilon (= \Delta l/l)$  とすると、この状態に対応する結晶膜のモル当りの表面エネルギー、 $E_{\text{exp}}$  は表面エネルギーを  $\epsilon_s$  として

$$E_{\text{exp}} = \frac{l(1-\epsilon)^2}{\delta \cdot l} \cdot 2V \cdot \epsilon_s \dots\dots\dots (11)$$

この時系が蓄積する弾性的歪エネルギーは、二次元的弾性率を  $E^*$  として

$$E_{\text{strain}} = E^* V \int_0^\epsilon \frac{1 - (1-\epsilon)^2}{(1-\epsilon)^2} \cdot d\epsilon \dots\dots\dots (12)$$

系のエネルギー極小の条件は、

$$\frac{d}{d\epsilon}(E_{\text{exp}} + E_{\text{strain}}) = 0 \dots\dots\dots (13)$$

(13) 式を満たす  $\epsilon$  は次式を解いて得られる。

$$\frac{2\epsilon_s}{\delta} = E^* \left\{ \frac{\epsilon}{(1-\epsilon)^2} + \frac{\epsilon^2}{2(1-\epsilon)^3} \right\} \dots\dots\dots (14)$$

通常  $\epsilon \ll 1$  であるから、

$$\frac{2\epsilon_s}{\delta} = E^* \cdot \epsilon = E^* \left( \frac{\Delta l}{l} \right) \dots\dots\dots (15)$$

(15) 式の  $2\epsilon_s/\delta$  は、この結晶膜の長さ方向に働く応力であるから、(15) 式はフックの法則に他ならない。

(10) 式との類似性も認められるが、弾性体では、(12) 式から明かなように、弾性的歪エネルギーの距離による微分が力となる点で液体の (7) 式と異なる。つまり、結晶膜の張力は、液体の如く表面に局在しているのではない。膜面に直交する断面全体がこの張力を荷っているのである。

この張力を発現させる拡散は、後述する自由エネルギー理論<sup>2)</sup>によって説明されるが、一般に結晶中の物質の

拡散速度は、液体中のそれに比べてはるかに小さいから“結晶膜の張力”の発現は、液体に比べ緩慢である。この項で述べた事柄は、表面エネルギーを緩和しようとして、系内に弾性歪をたくわえながら物質移動が起り、同時に張力が生ずることを示している。この拡散を誘起するエネルギーは、注目する時点で系が保有する表面エネルギーと弾性的歪エネルギーの合計と平衡状態でのこれらのエネルギーの合計との差である<sup>2)</sup>。そしてこの現象は、あらかじめ結晶膜の表面に局在した張力を仮定したのでは説明できない。

なお、この項で述べた (12) 式の積分や (13) 式の微分は、 $(\Delta l/l)$  や  $\delta$  が不連続な量であることを意識して行なう必要がある。 $l$  や  $\delta$  に対応する原子数が整数だからである。また、結晶膜の内部に弾性的歪エネルギーとしてたくわえられるエネルギーは、始め表面に存在したもののごく一部である。

#### 5. 液膜と結晶膜の変形および拡散クリープ

液膜の収縮は、表面に存在した原子や分子が膜の内部に移行することによって表面上の原子数を減少させ、結果として系のエネルギーの減少を計る過程である。液膜の内部の圧力は均一なはずで、空孔濃度や化学ポテンシャルの勾配はないから、この変形は、物質移動の自由エネルギー理論<sup>2)</sup>によって説明される好例である。

この理論による物質移動速度  $(dv/dt)$  は次のように表わされる。

$$\left( \frac{dv}{dt} \right) = D_\pi \left( \frac{a_\pi}{\lambda_\pi} \right) \left( \frac{-\Delta G}{RT} \right) \dots\dots\dots (16)$$

ただし、 $|\Delta G| \ll RT$

ここに、 $D_\pi$ : 実効拡散係数

$a_\pi$ : 実効拡散断面積

$\lambda_\pi$ : 実効拡散距離

$-\Delta G$ : この物質移動を誘起する系の余剰エネルギー

伝統的な焼結理論や拡散クリープに関する理論の基礎概念を“空孔理論”<sup>2)</sup>と称することになると、この理論は、物質移動の前提として応力や表面および界面の曲率に依存して系内に生ずる圧力、空孔濃度、ないし化学ポテンシャルの幾何学的な勾配を必要とする。自由エネルギー理論では、必ずしもこれを必要としない。この式は、余剰エネルギー  $\Delta G$  を解消するのにとありえず  $\lambda_\pi$  に相当する距離の拡散が必要であるとして理解されたい。

(16) 式による場合の物質移動の方向は、 $(-\Delta G)$  を最も効率よく減少させる方向として決められ、この過程で  $a_\pi$  や  $\lambda_\pi$  も決定されることになる。

例として、単位長さの正方形で、三辺を固定した厚み

$\delta$  の液膜を考え、この液膜の空いた一辺に働いている液膜の張力と平衡する応力を取り去った際に認められるこの一辺の移動速度  $(d\epsilon/dt)^*$  を考える。固定枠と液膜との摩擦はないものとし、変形に際し、運動エネルギーは無視し得る程小さく、液膜は十分に薄いものとする。(16)式をこの液膜に適用すると、

$$\left. \begin{aligned} \alpha_x &= 2(1-\epsilon) \\ \lambda_x &= \delta/2(1-\epsilon) \\ \Delta G &= -(2V\epsilon_i/\delta)(1-\epsilon) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (17)$$

であるから、 $D_i$  を液中拡散係数として、

$$-\left(\frac{dv}{dt}\right) = D_i \left(\frac{4}{\delta}\right) (1-\epsilon)^3 \left(\frac{2V\epsilon_i}{RT\delta}\right) \dots\dots\dots (18)$$

液膜の移動速度は、 $\epsilon$  の方向に直交する膜の断面積で(18)式の両辺を除して得られ、次のようになる。

$$-\left(\frac{d\epsilon}{dt}\right) = D_i \left(\frac{4}{\delta^2}\right) (1-\epsilon)^3 \left(\frac{2V\epsilon_i}{RT\delta}\right) \dots\dots\dots (19)$$

したがって

$$-\left(\frac{d\epsilon}{dt}\right)_{t=0} = D_i \left(\frac{4}{\delta^2}\right) \left(\frac{2V\epsilon_i}{RT\delta}\right) \dots\dots\dots (20)$$

液体では、(10)式により、液膜に働く応力  $\sigma$  を用いてエネルギー項を表わすことができ、(20)式は、次のようになる。

$$-\left(\frac{d\epsilon}{dt}\right)_{t=0} = D_i \left(\frac{4}{\delta^2}\right) \left(\frac{\sigma V}{RT}\right) \dots\dots\dots (21)$$

$\sigma$  と逆向きに過大応力  $\sigma_a > \sigma$  が働いた場合には、

$$\left(\frac{d\epsilon}{dt}\right)_{t=0} = D_i \left(\frac{4}{\delta^2}\right) \left\{ \frac{(\sigma_a - \sigma)V}{RT} \right\} \dots\dots\dots (22)$$

が成立する。 $\sigma_a \gg \sigma = (2\epsilon_i/\delta)$  の場合には、

$$\left(\frac{d\epsilon}{dt}\right)_{t=0} \doteq D_i \left(\frac{4}{\delta^2}\right) \left(\frac{\sigma_a V}{RT}\right) \dots\dots\dots (23)$$

となり、(23)式のエネルギー項  $(\sigma_a V)$  は、Nabarro<sup>5)</sup>とHerring<sup>6)</sup>が粘性流体モデルで“空孔理論”により解いた固体の拡散クリープに関する結果と同じものとなっている。

次に結晶膜について考えてみよう。単位長さの正方形の単結晶膜が、それ自身が保有する表面エネルギーを緩和するために変形してゆく過程は、(20)式を誘導したのと同じ条件下で、

$$\Delta G = -(2V\epsilon_i/\delta) \dots\dots\dots (24)$$

であるから、 $D_s$  を結晶中の原子の実効拡散係数として、

$$-\left(\frac{d\epsilon}{dt}\right)_{t=0} = D_s \left(\frac{4}{\delta^2}\right) \left(\frac{2V\epsilon_i}{RT\delta}\right) \dots\dots\dots (25)$$

となる。そしてこの条件下では  $(d\epsilon/dt)$  の見掛上の応力依存性は、(21)式と同様に一次である。

この見掛上の応力に対応する結晶膜の張力の発現につ

ては前項で述べたが、液膜と違い、この変形過程で収縮する一辺に力が働いていない点には留意する必要がある。

次に、この項の冒頭に述べたのと同じ条件下、応力に平行な二辺を拘束せず、過大応力  $\sigma_a, \sigma_a \gg (2\epsilon_i/\delta)$  を他の二辺に加え、膜の伸長を計った場合を考えよう。この条件下では、応力に直交する結晶膜の幅の収縮速度は、膜の伸長速度に比べて無視でき、膜の伸長は、この膜が応力によって蓄えた弾性的歪エネルギー、 $\Delta G_s$  が拡散を誘起するとして評価できる。 $\Delta G_s$  はヤング率を  $E$  として

$$\Delta G_s = -(\sigma_a^2 \cdot V/2E) \dots\dots\dots (26)$$

であり、圧力、空孔濃度あるいは化学ポテンシャルの幾何学的勾配が膜内に生ずる理由はないから、この結晶膜の拡散クリープ速度は、自由エネルギー理論により導かれ、次式でよく近似される。

$$\left(\frac{d\epsilon}{dt}\right) \doteq D_s \left(\frac{4}{\delta^2}\right) \left(\frac{\sigma_a^2 V}{2ERT}\right) \dots\dots\dots (27)$$

つまり、拡散に律せられた結晶ないし弾性体の応力下でのクリープ速度は、(23)式との比較で分るように、液体の場合と、応力指数とヤング率への依存性で異なってくることになる。

多結晶薄膜で膜を構成する粒子の半径  $r$  が膜厚  $\delta$  に比べ十分に小さく、粒子内部の拡散が応力下でのクリープ速度を律する場合の取り扱いは、緻密な多結晶体の一般的な拡散クリープと同様になる<sup>2)</sup>。この多結晶薄膜内の容積  $v$  の一粒子に注目した時、この粒子の内部で応力に直交して起ると期待される物質移動は、粒成長が起らないとして、(16)式から

$$\left(\frac{dv}{dt}\right) = D_s \left(\frac{a_x}{\lambda_x}\right) \left(\frac{\sigma_a^2 V}{2ERT}\right) \dots\dots\dots (28)$$

応力軸にそって薄膜の断面形状が一定なら、

$$dv/v = d\epsilon \dots\dots\dots (29)$$

であるから

$$\left(\frac{d\epsilon}{dt}\right) = D_s \left(\frac{a_x}{\lambda_x}\right) \left(\frac{1}{v}\right) \left(\frac{\sigma_a^2 V}{2ERT}\right) \dots\dots\dots (30)$$

半径  $r$  の球状粒子を考え、添字  $l$  を体積拡散、 $b$  を粒界拡散に対応させると、粒界拡散層の厚みを  $\delta_b$ 、 $K$  を幾何学的定数とすると、 $a_l \propto r^2$ 、 $\lambda_l \propto r$ 、 $a_b \propto r\delta_b$  および  $\lambda_b \propto r$  が成立するだろうから、それぞれの拡散モードに対応する変形速度は、

$$\left(\frac{d\epsilon}{dt}\right)_l = K_l \left(\frac{D_l}{r^2}\right) \left(\frac{\sigma_a^2 V}{2ERT}\right) \dots\dots\dots (31)$$

$$\left(\frac{d\epsilon}{dt}\right)_b = K_b \left(\frac{D_b \delta_b}{r^3}\right) \left(\frac{\sigma_a^2 V}{2ERT}\right) \dots\dots\dots (32)$$

と見積ることができる。粗い近似では、 $K \sim 1$  として取り扱える。

\* 符号は膜が伸びる側を正とした。

## 6. 考 察

以上、液体と結晶の表面エネルギーと表面張力の相違を考え、これを基に液膜と結晶膜の拡散に律せられた変形を論じた。

3項の冒頭にも述べたが、系の平衡や速度論は、本来エネルギー基準で取り扱うべきである。そして表面および界面に堆積したエネルギーに支配される系の平衡や速度論は、表面や界面に局在したこのエネルギーの寄与を無視しては論じられない<sup>1,2,8)</sup>。液滴に例をとれば、液滴が表面や界面の存在によって内部に蓄積する弾性的歪エネルギーは、一般に表面や界面に局在するエネルギーのごく一部である。例えば(6)式から、半径  $100 \text{ \AA}$  の球状水滴の内部に堆積するこの歪エネルギーは、表面エネルギーの0.24%にすぎず、この値は液滴の半径に反比例する。

筆者は先に理想化した系について、微粒子系が保有する余剰エネルギーについて論じ、結晶性微粒子では、系内の総表面エネルギーがよい近似で系の余剰エネルギーとなることを示した<sup>1)</sup>。液体では、若干精度が悪くなるが、近似的には結晶と同様で、例えば半径  $r$  の球状液滴の保有する余剰エネルギーは、モル当り換算で  $(3V\epsilon_s/r)$  としてよく近似される。

この余剰エネルギー、換言すれば、微粒子系の化学ポテンシャルは、しばしば Thomson-Freundlich の概念<sup>9)</sup>により  $(2V\epsilon_s/r)$  または  $(2V\epsilon_s/r)$  と表わされる。微粒子系の平衡蒸気圧や焼結過程における粒子の変形等を考察する際によく引用されるが、この概念は適当でない。Thomson-Freundlich の概念で求められる化学ポテンシャルは、圧力  $(2\epsilon_s/r)$  または  $(2\epsilon_s/r)$  で液体や固体中に閉じ込められた総容積  $V$  のガスが等温変化で保有する自由エネルギーに相当するものだからである。固体や液体の圧縮による内部エネルギーの変化は、本来(2)式のような形で表現されるべきであり、ガスとの相違点である。

張力基準で平衡や速度論をとり扱う場合にも注意しなければいけない。例を挙げよう。平滑な結晶表面の液滴によるぬれの平衡は、しばしば古典的な Young-Dupré の関係により説明される。つまり

$$\gamma_0 = \gamma_s - \gamma_l \cos \theta \dots\dots\dots (33)$$

ここに、 $\gamma_0$ : 固液界面の張力

$\gamma_s$ : 結晶の表面張力

$\theta$ : ぬれ角

であるが、これも問題である。結晶では、 $\gamma_s = 0$  であり、同じ論拠が  $\gamma_0 = 0$  を与えるから、(33)式のベクトル算法が根拠を失うのである。この関係では、 $\gamma_l \sin \theta$  の抗力の

説明もできない。

書物によっては張力の代りにエネルギーを用いているものもある。つまり

$$\epsilon_0 = \epsilon_s - \epsilon_l \cos \theta \dots\dots\dots (34)$$

実は(34)式が正しいのであって、一寸面倒だが無重力下の条件で、表面および界面のエネルギーを基準に、系のエネルギー極小の条件を求めると(34)式の成立を証明することができる。そして(34)式ではスカラー量のみで論ずるので張力基準の難点はすべて解消する。

こうして厳密に考えるとぬれの平衡の幾何学もエネルギー基準でなければ説明できない訳で、張力基準の思考の便利さの限界がここにもあるとみることもできる。同じ系で張力を基準にして速度論的考察を試みようとする問題は一層難かしくなるだろう。

## 7. 総 括

表面エネルギーと表面張力の相違を液体と結晶について論じ、液膜の張力は表面に局在したものとして取り扱えるが、結晶膜の張力は、フックの法則に従って膜の断面全体がこれを荷わなければならないことを示した。

拡散に律せられた自然変形および応力下での変形についても論じ、この変形が空孔理論では説明できないことを示し、自由エネルギー理論による説明を試みた。こうして得られる応力下で液膜の物質移動を誘起するエネルギーは、 $\sigma_a$  を応力として  $(\sigma_a \cdot V)$  と表わされ、同じエネルギーが結晶膜では  $(\sigma_a^2 \cdot V/2E)$  と表わされることを示した。多結晶膜でも  $(\sigma_a^2 \cdot V/2E)$  である。

多結晶体のクリープにおいて、応力指数2の過程は、これまで限界すべりと関連づけて論じられてきたが<sup>10)</sup>、ここに述べた事柄は、この過程に新しい解釈が可能なることを示している。変形に関する実験データの解釈は、つきつめると難かしいが、それだけに理論の背景は強化されるべきであり、今後実験結果との対比でよく検討する必要がある。

謝辞 本研究は、科学技術振興調整費および鉱工業技術振興費の補助を受けて行なったものであり、この助成に感謝する。

## 文 献

- 1) 猪股吉三: 窯業協会誌 91 (1983) 318.
- 2) 猪股吉三: 表面科学 4 (1983) 102.
- 3) 猪股吉三: 窯業協会誌 90 (1982) 242.
- 4) H. Udin, A. J. Shafer and J. Wulff: Trans. AIME (1949) 186.
- 5) R. N. Nabarro; Report of a Conference of the Strength of Solids (The Physical Society,

- London, 1948).
- 6) C. Herring: J. Appl. Phys. **21** (1950) 437.
- 7) R. L. Coble; J. Appl. Phys. **34** (1963) 1679.
- 8) 猪股吉三: 窯業協会誌 **90** (1982) 527.
- 9) for example, R. A. Swalin: Thermodynamics of Solids, John Wiley & Sons, Inc., (1962) p. 143.
- 10) A. G. Evans and T. G. Langdon: Progress in Material Science, **21** [3/4] (1976) 370.

## Book Stand

## 化学総説 No. 41 「無機アモルファス材料」

編者: 日本化学会 発行所: 学会出版センター B 5 版 175 頁 定価 3,500 円

無機化合物の中でも典型的なアモルファス (非晶質) 物質であるガラスは、窓ガラスや光学レンズなどの素材としてあまりにも馴染み深い。材料科学の分野におけるガラスの研究は結晶質固体のそれに劣らぬ程に長く、今日までにすでに数 100 種類に登るガラスが開発されたという。一方、最近のアモルファス物質 (状態) に関する研究には目覚しいものがある。特にそれは a-Si 太陽電池で代表される半導体や、より強力な磁性体・構造材 etc. として期待されるアモルファス金属など言うなれば新アモルファス物質に関連しており、新素材に対する社会的ニーズと相俟って急速に進展してきたと言える。この様なアモルファスおよびガラスの研究の現状を踏まえて、無機物質系アモルファスをとらえ、解説されたのが本書である。

内容としては、まず初めにアモルファス・ガラスの本性と特徴を詳しく解説し、引続いて新しい無機アモルファス物質の種類とそれらの合成法、アモルファス構造の解析手法と解析例、材料活用において重要な構造変化の問題、無機アモルファス物質の将来展望など広汎にわたっている。それぞれの分野を専門とする 20 数名の執筆者によって分担された各テーマは、適切かつ豊富な図表と引用文献および分かり易い文体によって、理解し易い書となっている。

本書は無機アモルファス材料の単なる活用ガイドブックではなく、むしろガラス・アモルファスの本質を理解する上で十分に役立つ書と言える。

(井村 泰三)