

外 95-11

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

低分子有機結晶の転位と塑性変形挙動

申 請 者

橘 勝

MASARU TACHIBANA

1995 年 7 月

近年、有機結晶は、光伝導性や、無機物の100倍あるいは1000倍もの光学的非線形性により、光学素子として期待されている。また、最近ではフラーレン発見とその大量合成法の発展によりフラーレン結晶やその化合物が注目され、多くの可能性を秘めた有機材料として脚光を浴びている。これらの有機結晶を高性能な機能性材料として実用化する上で、構造欠陥の基本的性格と挙動を知ることは重要である。特に転位は、塑性といった力学物性を支配しており、最も重要な欠陥の一つである。

有機結晶の多くは、C, H, O, Nなどの軽原子から成る分子が、かなり弱いファンデルワール力によって結合している。このため結晶を構成している格子点が、一般に金属、半導体、イオン結晶では1個の原子であるのに対して、有機結晶では多数個の原子を含む分子である。それ故、有機結晶中の転位の特性には、構成分子の性質（形状、回転）が強く反映され、無機物結晶中の転位とは、その性質や挙動が大いに異なることが期待される。しかし、一般に有機結晶では、構造欠陥の観察が困難なこと、あるいは完全性の高い結晶を育成することが難しいために、有機結晶の構造欠陥の研究は、無機物に比べるときわめて少ないというのが現状である。

本研究では、融液成長、溶液成長、気相成長の種々の方法によって大型で良質の低分子有機結晶を育成し、X線回折顕微鏡法（X線トポグラフィ）や塑性といった力学物性の測定を通して低分子有機結晶中の転位の静的、動的性質を調べることを目的とした。

本論文は7章より構成されている。これら各章の内容について以下に示す。

第1章では、研究の背景と目的、論文の概要について述べた。近年、最も注目されている分子結晶の一つであるC₆₀結晶では、結晶を構成しているC₆₀分子の回転特性の変化による相転移が起こることが知られている。この相転移前後の塑性といった力学物性を測定することは、まさにC₆₀結晶の転位の運動に及ぼすC₆₀分子の回転特性の効果を直接的に調べることを意味する。したがって、C₆₀結晶の相転移は、低分子有機結晶の転位の特徴を評価する上で、最適な研究対象である。ところが、有機結晶の転位に関する研究はきわめて少なく、転位の静的性質ですらわかっていないのが現状である。そこで本研究では、まず大型で良質の結晶を育成できる数少ない典型的な低分子有機結晶の一つであるベンゾフェノン結晶（(C₆H₅)₂CO）の成長転位の特性を調べることを目的とした。さらに、ベンゾフェノン結晶中の成長転位の特性を比較検討するために、非線形光学有機結晶の一つであるウレア結晶（(NH₂)₂CO）の成長転位の特性を調べる。これらの結果をふまえ、転位の運動が直接関係している力学物性をC₆₀結晶を対象として測定することを示す。

第2章では、有機結晶の転位の直接観察に用いたX線トポグラフィの実験方法とX線トポグラフ上の転位像の理論について述べた。転位の直接観察には、電子線やX線が広く利用されている。しかし、有機結晶では電子線照射による損傷が激しいために、透過電子顕微鏡法を利用することができない。それ故、有機結晶ではX線トポグラフィが最も有効である。ここではX線トポグラフの撮影に用いたラング法と放射光白色ラウエ法の実験方法について述べる。特に放射光トポグラフィの有機結晶への応用例はきわめて少ないが、長波長側のX線を取り除くこ

とによって応用できることを示す。また、X線トポグラフ上の転位像の解析に広く利用されている運動学的回折理論を示す。これは第3章の転位像の解析に用いる。

第3章では、大型で良質の結晶を育成できる数少ない典型的な低分子有機結晶の一つであるベンゾフェノン結晶を例として、X線トポグラフ上の転位像の解析結果について述べた。ベンゾフェノン結晶ではX線トポグラフ上に転位像を一本一本識別して観察できることを示す。これは有機結晶ではごくまれなことである。さらにトポグラフ上の転位像に注目すると、二つの特徴が観察された。一つは、トポグラフ撮影に用いる反射面を変えることにより転位像が消滅することである。もう一つは、転位が明瞭に二重線像として現れることである。このような転位像のコントラストを、第2章で示した運動学的回折理論に基づいて評価した。結果として、有機結晶においても転位像の消滅条件によるバーガース・ベクトルの方向の同定に加えて、転位の二重線像の幅の測定によるその大きさの同定によって、実験的に完全にバーガース・ベクトルを決定できることがわかった。また、バーガース・ベクトルの大きさや単位格子の体積が大きく、原子散乱因子の小さい有機結晶では、転位線の二重線像が明瞭に現れることがわかった。

第4章では、ベンゾフェノン結晶の育成と成長転位の特性評価の結果について述べた。ここでは結晶成長時に導入される転位の一般的特性を評価するために、チョクラルスキー（CZ）法による融液成長によって種々の引き上げ方向に沿ってベンゾフェノン結晶を育成した。さらに育成結晶のX線トポグラフを様々な反射面を用いて撮影した。結晶中の成長転位がX線トポグラフ上に一本一本識別して観察することができた。これらの転位像の解析よりバーガース・ベクトルを決定した。結果として、弾性エネルギーが最小となる格子並進ベクトルに相当するバーガース・ベクトルをもつ転位が支配的であることがわかった。一方、転位線の方角については、結晶成長の初期段階の領域に存在している転位を除くと、そのほとんどが単位成長長さ当たり転位の弾性エネルギーが最小となる方向に転位が向くということがわかった。以上の結果は、ベンゾフェノン結晶中の成長転位の特性が、連続体弾性理論に基づいて理解できることを示した。この結果は基本的には無機物結晶の成長転位の特性を同じであることを示している。

さらに重要な実験結果としては、結晶成長途中や成長後に転位の運動や増殖がほとんど起こらなかったことである。金属結晶では転位の運動が容易に起こることはよく知られている。これらの結果を考慮すると、ベンゾフェノン結晶では分子間が弱いファンデルワールス力で結合しているにもかかわらず、転位の運動に対する抵抗力であるパイエルス応力が大きいことを提案している。このような結果は降伏応力の測定からも報告されており、低分子有機結晶の特徴である分子の形状効果によるものと考えられる。

第5章では、近年注目されている典型的な非線形光学有機結晶の一つであるウレア結晶の育成とその完全性、特に成長転位の特性評価の結果について述べた。ウレア結晶を溶液成長およびCZ法による融液成長によって育成した。特にCZ法によるウレア結晶の育成は本研究が初めてのものである。得られた結晶、特に溶液成長によって育成した結晶中の成長転位がX線トポグラフ上に一本一本識別して観察することができた。これらの転位像の解析よりバーガース・ベクトルを決定した。結果として、弾性エネルギーが最小となる格子並進ベクトルに相当する

バーガース・ベクトルをもつ転位が支配的であることがわかった。また、部分転位に分解していることを示唆する結果も得られた。一方、転位線の方角については、単位成長長さ当たり転位の弾性エネルギーが最小となる方向に転位が向くということがわかった。以上の結果は、ベンゾフェノン結晶と同様に、ウレア結晶の成長転位の特性も連続体弾性理論に基づいて理解できることを示した。

さらにベンゾフェノン結晶と同様に、ウレア結晶においても結晶成長途中や成長後に転位の運動や増殖がほとんど起こらなかった。これらの結果は、一般に低分子有機結晶では分子間が弱いファンデルワールス力で結合しているにもかかわらず、転位の運動に対する抵抗力であるパイエルス応力が大きいことを提案している。

第6章では、近年最も注目されている分子結晶の一つであり、結晶を構成している分子の回転特性の変化による相転移をおこす C_{60} 結晶の塑性といった力学物性の測定結果について述べた。 C_{60} 結晶の塑性に関する研究は本研究が初めてのものである。まず、 C_{60} 結晶を気相成長によって育成した。その完全性をX線トポグラフィによって調べた。その結果、トポグラフ像は撮影することができたが、転位像を一本一本識別して観察することができなかった。このような C_{60} 結晶の力学物性の一つである硬度の温度依存性を測定した。結果として二つの興味ある温度依存性が観察された。一つは、面心立方構造 (fcc) から単純立方構造 (sc) への相転移温度 (~ 260 K) での硬度の急激な増加である。もう一つは、室温以上の高温での硬度の異常硬化である。すなわち硬度が温度の増加とともに増し、370 K 付近で極大値をとり、その後減少していくのである。 C_{60} 結晶の 260 K 付近の相転移は結晶構造が fcc から sc へ変化するが、これは厳密には構成分子の回転軸の規則性の変化による相転移である。したがって、fcc から sc へ分子の重心位置の変化はない。 C_{60} 結晶の 260 K 付近での硬度の急激な変化は、このように分子の回転軸の規則性の変化で塑性変形挙動の様式が大きく変化したことを示している。これは転位の運動に対する抵抗力に関係しているパイエルス・ポテンシャルに分子の回転や形状が大きく影響を与えることを意味している。したがって、相転移後の硬度の増加は、構成分子の回転軸の規則化にともなう分子が形をもつことによるパイエルス応力の増加によると考えられる。このような現象は格子点が原子で構成されているような無機物結晶にはない。一方、370 K での硬度の異常硬化は現在のところその原因についてはわかっていない。しかし、硬度が転位の運動と強くからんでいることを考えると、この温度付近においても分子の特性の変化が起こっていると考えられる。以上のように低分子有機結晶の構成分子の性質の変化が転位の運動や増殖に大きな影響を与えることがこの実験結果からわかった。

第7章では、各章で得られた結果を総括し、今後の研究の展望について述べた。