

転位と不純物との相互作用に関する研究

その 22 2 価不純物を含んだ KCl 単結晶の有効応力や臨界温度等

上月 陽一*

Study on the interaction between a dislocation and impurities Part XXII effective shear stress, critical temperature, et al. in KCl single crystals doped with divalent impurities

Yohichi KOHZUKI*

Abstract

The interaction between a dislocation and the impurity in four kinds of single crystals (KCl: Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ or Ba²⁺) was investigated on the basis of τ_{p1} at 77–254K. τ_{p1} is considered to represent the effective stress due to only one type of the impurities which lie on the dislocation when the dislocation moves forward with the help of oscillation, as reported in this series. As a result, it was found that the critical temperature, at which τ_{p1} is zero, tends to increase when the divalent ionic size is close to that of K⁺. The bending angle of dislocation by the ion was furthermore obtained for the specimens.

Key words: dislocation, effective stress, critical temperature

1. 緒言

本研究は Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ または Ba²⁺ を混入した KCl 単結晶を用いて、その結晶中の転位とその様々な 2 価陽イオンとの相互作用を Fleischer のモデル [1] に Friedel の関係 [2] を導入したモデル (F-F モデルと名付ける) について調べる。Friedel の関係とは方程式 (1) のように、不純物によってピン止めされた転位片の平均長さ L と、その不純物による有効応力 τ との関係を表している。

$$L = \left(\frac{2L_0^2 E}{\tau b} \right)^{1/3} \quad (1)$$

L_0 はすべり面上の不純物の平均間隔、 E はその転位の線張力、そして b はバーガースベクトルの大きさである。その Friedel の関係は低い不純物濃度で運動転位に対するほとんどの弱い障害物に適

用することができる。ここでは、それらの単結晶中のその不純物 (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) による有効応力や臨界温度、さらに転位がその不純物によって曲がる角について調べられている。

2. 実験方法

KCl に 2 価不純物として Mg²⁺ (0.035 mol% 仕込み濃度)、Ca²⁺ (0.035, 0.065 mol% 仕込み濃度)、Sr²⁺ (0.035, 0.050, 0.065 mol% 仕込み濃度)、あるいは Ba²⁺ (0.050, 0.065 mol% 仕込み濃度) を混入した 4 種類の試料を <100> 方向に沿って 20kHz の超音波振動を付加させながら圧縮変形させ、歪速度急変試験 ($\dot{\epsilon}_1 = 1.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ と $\dot{\epsilon}_2 = 5.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) を行った。そのとき、応力振幅は一定に保たれている。この実験の温度範囲は、

77 から 254K である。塑性変形中に超音波振動応力付加による応力減少量を $\Delta\tau$ とした。応力振幅を一定に保ちながら歪速度急変試験を行ったときの応力増加量 $\Delta\tau'$ の値から strain-rate sensitivity ($\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$) を得た。 $\Delta\tau$ と $\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$ との関係図に基づいて、転位と不純物 (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) との相互作用について調べた。

3. 実験結果及び考察

3. 1 有効応力と温度との関係

転位と不純物との相互作用を F-F モデルで近似できるとき、その不純物の有効応力 τ_{p1} と温度 T との関係は

$$\left(\frac{\tau_{p1}}{\tau_{p0}}\right)^{1/3} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \quad (2)$$

で表される [3]。 τ_{p0} は温度 0 K での τ_{p1} 値、 T_c は

τ_{p1} がゼロでの臨界温度である。 τ_{p1} は転位が振動の助けで前進運動するときその転位にある 1 種類の不純物による有効応力であると考えられている [4]。 τ_{p0} 値は $\tau_{p1}^{1/3} - T^{1/2}$ の直線関係を温度 0 K へ外挿することによって得られる。各試料の τ_{p0} 値が表 1 に与えられている。

表 1 その単結晶中の転位と不純物との相互作用を F-F モデルで近似したときの τ_{p0} 値

試料 (mol%)	τ_{p0} (MPa)
KCl:Mg ²⁺ (0.035)	17.91
KCl:Ca ²⁺ (0.035)	15.34
(0.065)	14.11
KCl:Sr ²⁺ (0.035)	11.44
(0.050)	25.47
(0.065)	36.31
KCl:Ba ²⁺ (0.050)	5.34
(0.065)	7.27

方程式 (2) を満足する 4 種類の有効応力と温度との関係が、図 2 (a) ~ (d) に示されている。

その直線が横軸に交わる値から、表 2 のように T_c を求めることができる。

表 2 その単結晶中の転位と不純物との相互作用を F-F モデルで近似したときの T_c 値

試料	T_c (K)	イオン半径 (Å)
KCl:Mg ²⁺	199	Mg ²⁺ 0.72
KCl:Ca ²⁺	278	Ca ²⁺ 1.00
KCl:Sr ²⁺	289	Sr ²⁺ 1.13
KCl:Ba ²⁺	370	Ba ²⁺ 1.36
		K ⁺ 1.38

不純物サイズが母材の K⁺ イオンのそれに小さい側から近づくにつれ T_c の値は高くなっている。

3. 2 不純物による転位の曲げ角

下図は応力 τ_{p0} のもとで転位がその不純物にひっかかりながら前進運動している様子を示している。

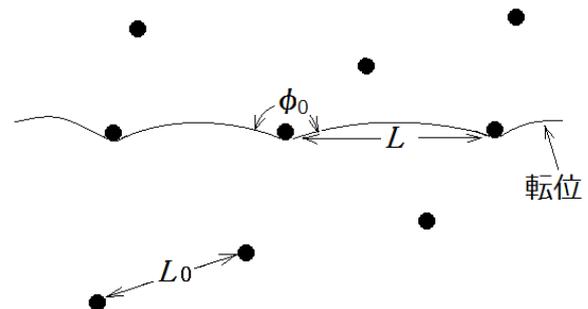


図 1 すべり面上の障害物によって運動を妨げられた転位。●:不純物のような熱的障害物を表す。

そのとき転位が曲がる角 ϕ_0 を方程式 (3) から調べる。

$$\frac{\phi_0}{2} = \cos^{-1} \left(\frac{\tau_{p0} L_0 b}{2E} \right)^{2/3} \quad (3)$$

E は μb^2 によって計算されている。 [110] 方向のせん断率 μ は温度 0 K で 1.01×10^{10} Pa である [5]。すべり面上にある不純物の平均間隔は次式によって求められる [1, 6] :

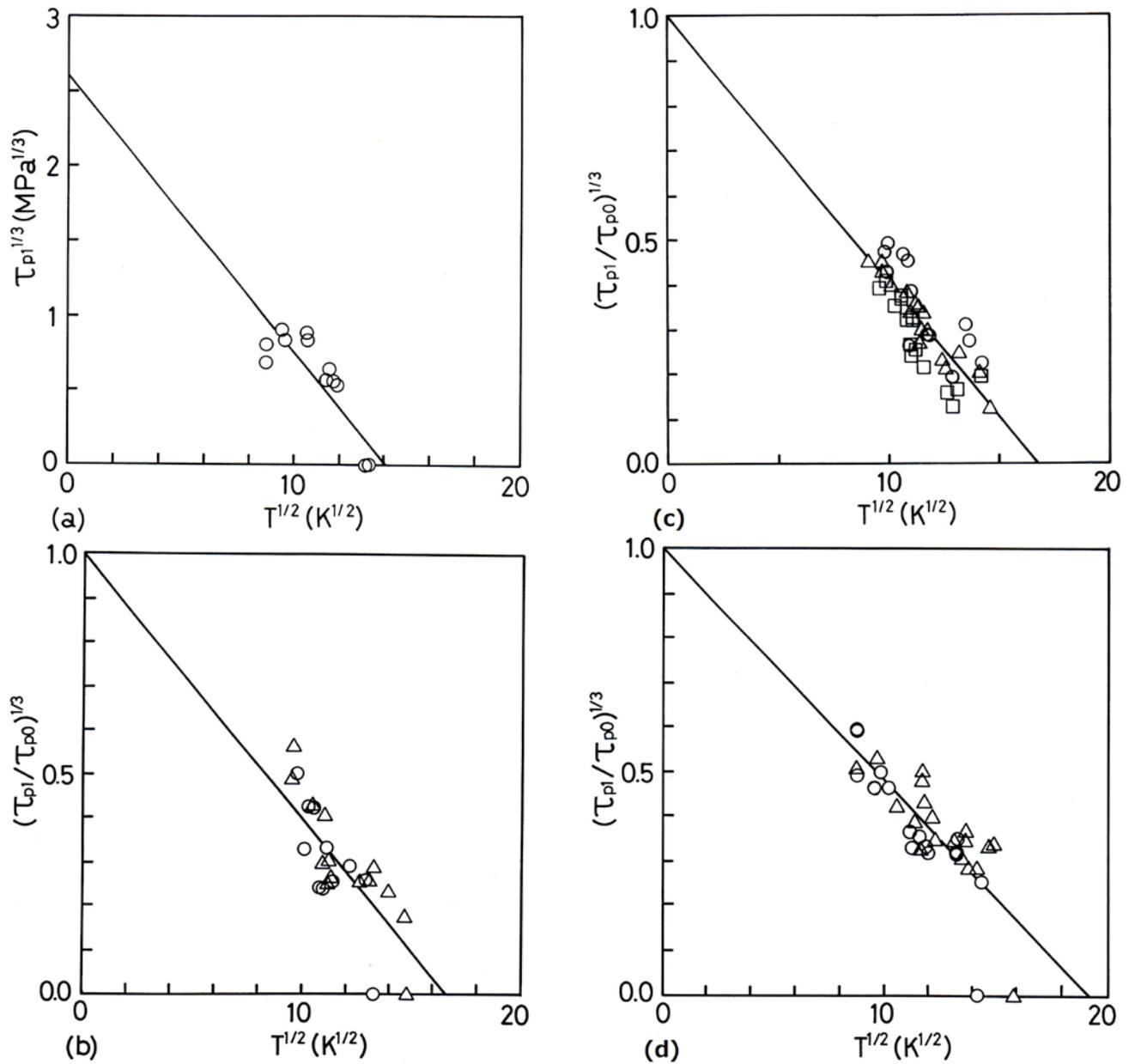


図2 (a) KCl:Mg²⁺ (0.035 mol%) , (b) KCl:Ca²⁺ ((○) 0.035, (△) 0.065 mol%) , (c) KCl:Sr²⁺ ((○) 0.035, (△) 0.05, (□) 0.065 mol %) , (d) KCl:Ba²⁺ ((○) 0.050, (△) 0.065 mol%) 単結晶中の転位と不純物との相互作用をF-Fモデルで近似したときの、有効応力と温度との直線関係。

$$L_0 = \frac{b}{\left(\frac{4c}{3}\right)^{1/2}} \quad (4)$$

c は不純物濃度である。表3に c の値と方程式

(3) から求めた ϕ_0 の値を示す。

表3 各試料の不純物濃度と曲げ角の値

試料 (mol%)	c (ppm)	ϕ_0 (degrees)
KCl:Mg ²⁺ (0.035)	7.9	130
KCl:Ca ²⁺ (0.035)	43.1	155
(0.065)	43.5	157
KCl:Sr ²⁺ (0.035)	55.2	161
(0.050)	98.3	154
(0.065)	121.8	149
KCl:Ba ²⁺ (0.050)	9.2	159
(0.065)	28.3	163

4. 結言

不純物イオン (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) のサイズが母材 KCl の K^+ イオンのそれに小さい側から近づくにつれ T_c の値は高くなっている。さらに、温度 0 K で転位がその不純物によって曲がる角は、130 ~ 163 度である。

参考文献

- [1] R.L.FLEISCHER, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 3504.
- [2] J. FRIEDEL, "Dislocations" (Pergamon Press, Oxford, 1964) p.224.
- [3] 上月陽一, 大島商船高等専門学校紀要 第 44 号 (2011) 101.
- [4] 上月陽一, 大島商船高等専門学校紀要 第 39 号 (2006) 100.
- [5] S. HART, *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)* ser.2, **1** (1968) 1285.
- [6] M. T. SPRACKLING, "The Plastic Deformation of Simple Ionic Crystals", edited by A. M. Alper, J. L. Margrave and A. S. Nowick (Academic Press, London, 1976) p. 141.