

転位と不純物との相互作用に関する研究

その 23 様々な 2 価不純物を含んだ KCl 単結晶中の転位が不純物を乗り越えるときの活性化エンタルピー

上月 陽一 *

Study on the interaction between a dislocation and impurities
Part XXIII the enthalpy for the breakaway of a dislocation in KCl single crystals doped with various divalent impurities

Yohichi KOHZUKI

Abstract

The value of $\Delta H(T_c)$ was estimated on the basis of the difference between strain-rate sensitivity (SRS) at first plateau place and at second one on the stair-like relative shape of SRS and stress decrement due to superposition of oscillatory stress during plastic deformation for four kinds of single crystals (KCl: Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ or Ba²⁺). $\Delta H(T_c)$ is the enthalpy of activation for the breakaway of a dislocation from the impurity. T_c is the critical temperature at which the effective stress due to only one type of the impurities which lie on the dislocation is zero when the dislocation moves forward with the help of oscillation.

Key words: dislocation, activation enthalpy

1. 緒言

KCl 単結晶中の転位と様々な 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) についてこのシリーズその 22 の紀要[3]で調べた。その結果 Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺を混入した KCl 単結晶の ϕ_0 は 149 から 163 度であるが、KCl:Mg²⁺単結晶のそれは 130 度であることがわかった。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 (転位がその不純物によって曲がる角 ϕ_0 が 140 度以上となる障害物) に適用することができる[4]。従って、その Friedel の関係は KCl:Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺単結晶には適用できるが、KCl:Mg²⁺には難しいと思われる。

ここでは、それらの単結晶中のそれらの不純物 (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺)を転位が熱振動の助けで乗り越えるとき、その活性化エンタルピー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. 活性化エンタルピーと温度との比例関係

転位が熱振動の助けで格子以上に分散した弱い障害物 (不純物) を乗り越えるとき、その活性化エンタルピー ΔH は次の式によって与えられている[5]-[8] :

$$\Delta H = -kT^2 \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \tau} \right)_T \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}} \quad (1)$$

ここで k はボルツマン定数、 T は絶対温度、そして $\dot{\epsilon}$ は歪速度である。エントロピーの変化を無視できるという仮定に基づいて、その ΔH は以下の方程式として表現することもできる[5], [7] :

$$\Delta H = \alpha kT \quad (2)$$

(2) 式の α は任意定数である。(1) と (2) 式を結合すると、下の (3) 式となる。

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \right)_T = - \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}} \frac{T}{\alpha} \quad (3)$$

方程式 (3) の中で、 $\left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}}$ は Fleischer のモデル

[1] の方程式 (4) を微分することによって得られる

$$\left(\frac{\tau_{p1}}{\tau_{p0}} \right)^{1/2} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \quad (4)$$

このシリーズでこれまで述べてきた通り、 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を表していると考えられている[9]。 τ_{p0} は 0K の温度での有効応力 τ_{p1} の値、 T_c は τ_{p1} がゼロのときの臨界温度

である。つまり、

$$\left(\frac{\partial \tau_{p1}}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}} = \left(\frac{\tau_{p0}}{T_c} \right) \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-1/2} \right\} \quad (5)$$

である。方程式 (1) の $\left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \tau} \right)_T$ は、図 1 に示されているように、strain-rate sensitivity ($\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$) と超音波振動付加による応力減少量との関係図の最初の平坦部にある strain-rate sensitivity と第 2 の平坦部のそれとの差 ($\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$)_p の逆数から求められている [10-12]。図 1 は、温度 113K、歪 9% での KCl:Mg²⁺ (0.035 mol% 仕込み濃度) 単結晶の strain-rate sensitivity と応力減少量 $\Delta\tau$ との関係図である。

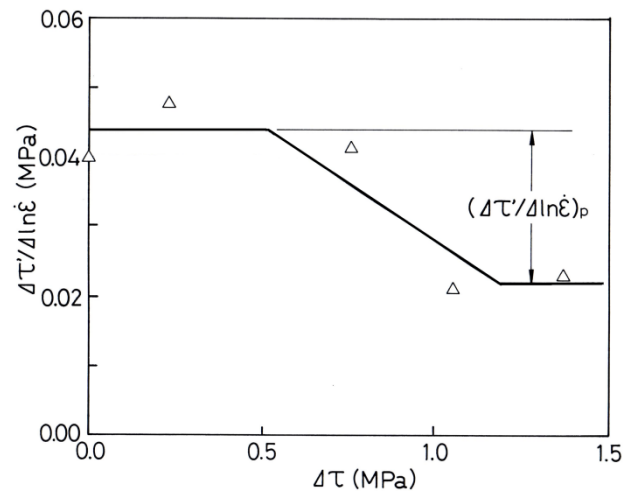


図 1 温度 113K、歪 9% での KCl:Mg²⁺ (0.035 mol%) 単結晶の strain-rate sensitivity ($\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$) と応力減少量 $\Delta\tau$ との関係。

Friedel の関係を導入した Fleischer のモデル (F-F モデル) の $\left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}}$ は下の式 (6) [13] を温度 T で微分することによって得られる。

$$\left(\frac{\tau_{p1}}{\tau_{p0}} \right)^{1/3} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \quad (6)$$

つまり、

$$\left(\frac{\partial \tau_{p1}}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}} = \left(\frac{-3\tau_{p0}}{2T_c} \right) \left(\frac{T_c}{T} \right)^{1/2} \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \right\}^2 \quad (7)$$

である。KCl:Mg²⁺について、方程式（1）と（5）から求めたエネルギーの値が温度に対して図2(a)に示されている。KCl:Ca²⁺, KCl:Sr²⁺, KCl:Ba²⁺については、方程式（1）と（7）から求めたエネルギーの値が図2(b)–(d)にそれぞれ示されている。これらの図から求めた $\Delta H(T_c)$ 、つまり転位が不純物を乗り越える活性化エンタルピー値を表1に与えられている。

試料	$\Delta H(T_c)$ [eV]	T_c [K]
KCl:Mg ²⁺	0.61	191
KCl:Ca ²⁺	0.76	278
KCl:Sr ²⁺	0.79	289
KCl:Ba ²⁺	0.75	370

*KCl:Mg²⁺単結晶中の転位と不純物との相互作用をFleischerのモデルで、KCl:Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺についてはF-Fモデルで近似している。

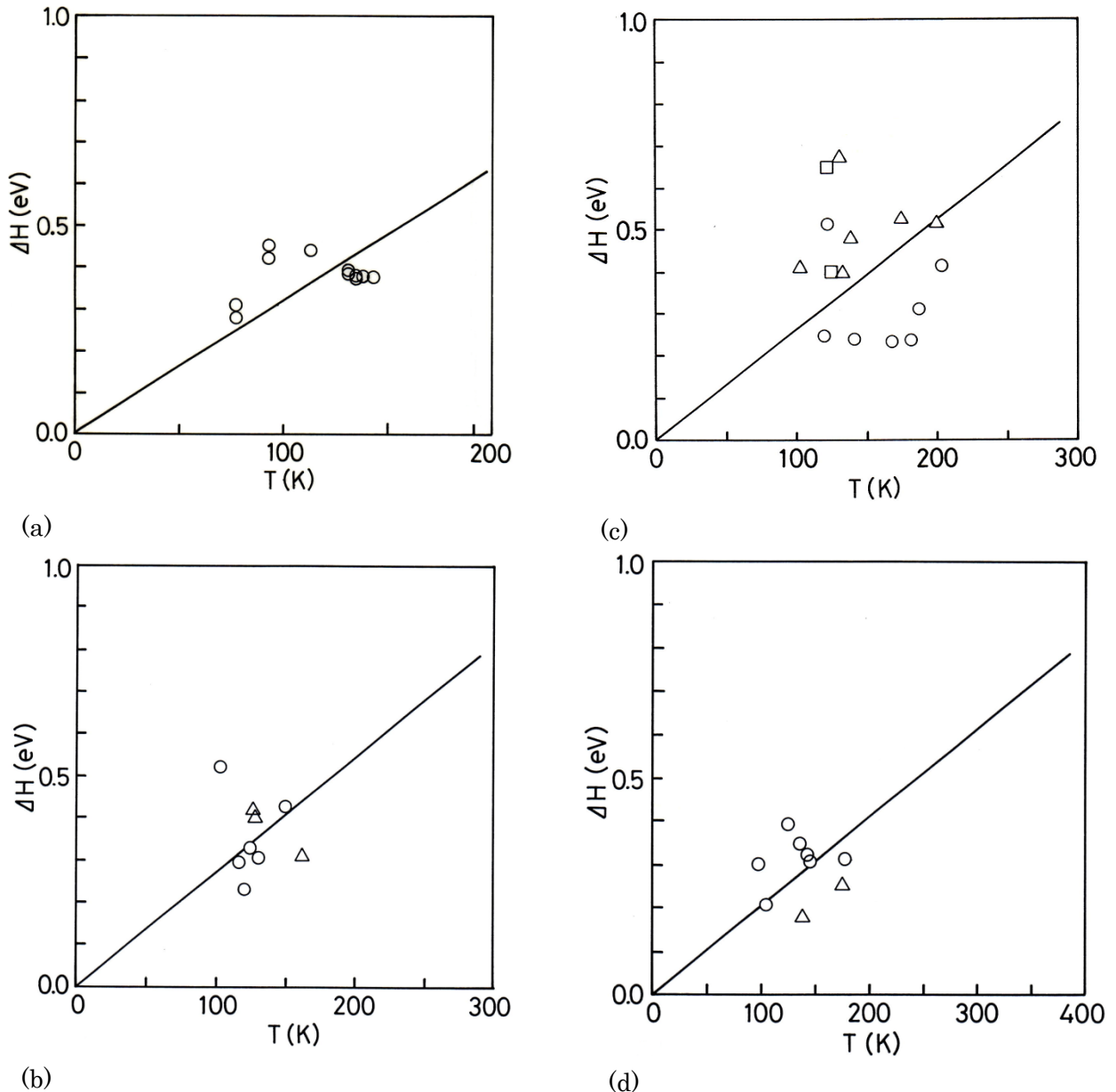


図2 活性化エンタルピーと温度との関係. (a) KCl:Mg²⁺ (0.035 mol%) 単結晶は Fleischer のモデルで、(b) KCl:Ca²⁺ ((○) 0.035, (△) 0.065 mol%) , (c) KCl:Sr²⁺ ((○) 0.035 mol%, (△) 0.05mol%, (□) 0.065 mol%) , (d) KCl:Ba²⁺ ((○) 0.050, (△) 0.065 mol%) 単結晶は F-F モデルで転位と不純物との相互作用を近似した。

4. 結言

strain-rate sensitivity ($\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$) と超音波振動付加による応力減少量 $\Delta\tau$ との関係図の最初の平坦部にある strain-rate sensitivity と第2の平坦部のそれとの差 ($\Delta\tau'/\Delta\ln\dot{\epsilon}$)_p に基づいて、結晶の塑性変形中に転位が熱振動の助けですべり面上に分散した不純物を乗り越える $\Delta H(T_c)$ 値は、KCl:Mg²⁺ (0.61eV) を除いた KCl:Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ 単結晶はほぼ同じ値 (0.75~0.79eV) 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 46 号 (2013) 69.
 [4] A. J. E. FOREMAN and M. J. MAKIN, *Phil. Mag.* **14** (1966) 911.
 [5] H. CONRAD, *J. Metals* **16** (1964) 582.
 [6] *Idem*, *Can. J. Phys.* **45** (1967) 581.
 [7] B. N. DEY and W. R. TYSON, *Phys. Status Solidi. (a)* **9** (1972) 215.
 [8] T. KATAOKA, T. UEMATSU and T. YAMADA, *Japan. J. Appl.Phys.* **17** (1978) 271.
 [9] 上月陽一, 大島商船高等専門学校紀要 第 39 号 (2006) 100.
 [10] *Idem, ibid.* 第 39 号 (2006) 105.
 [11] *Idem, ibid.* 第 40 号 (2007) 93.
 [12] *Idem, ibid.* 第 43 号 (2010) 71.
 [13] *Idem, ibid.* 第 44 号 (2011) 101.