

## CsBr, CsI 単結晶の塑性

Plasticity of CsBr and CsI Single Crystals

小 泉 大 一\*・鈴 木 敬 愛\*

Hirokazu KOIZUMI and Takayoshi SUZUKI

## 1. 序

アルカリハライドの結晶には CsCl 型構造をとるもの (CsBr, CsI) と NaCl 型構造をとるもの (LiF, KCl 等) がある。同じイオン性結晶であるにもかかわらず, CsCl 型結晶は延性に富み非常に変形しやすいのに対し, NaCl 型結晶は {100} 面で容易にへき開する等, 機械的性質には大きな違いが見られる。NaCl 型アルカリハライドの塑性についてはよく調べられており, 100 K 以下の低温でパイエルス機構が支配的であることが知られている。<sup>1-3)</sup> これに対し, CsCl 型アルカリハライドの塑性についての研究は少ない。

CsBr, CsI は <100> {011} すべりにより変形する。<sup>4-6)</sup> CsI についての低温塑性の実験は Komnik ら<sup>7)</sup> により初めて行われ, 1.6 K まで延性に富み変形しやすいままでいること, 変形応力  $\tau_c$  は 70 K 付近にピークを持つことが報告されている。彼らの結果は, 測定点のバラツキも多く, 詳細な議論をするには不十分なものである。

本報では, CsBr, CsI について, 1.6 K から室温までの範囲で精密に測定した変形応力  $\tau_c$  および活性化体積  $v^*$  の結果を報告し, これらの物質の変形を支配している機構について考察する。

## 2. 実 験

実験には BDH 化学会社 (イギリス) から購入した CsBr 単結晶と, 異なる時期に購入した 2 つのブロックの CsI 単結晶を使用した。原子吸収分析により求めた不純物濃度を表 1 に示す。それぞれのブロックから [11 $\sqrt{2}$ ] 方向に長い 3 $\times$ 3 $\times$ 10 mm<sup>3</sup> の試料を切り出し, 表面を化学研磨したあと, 乾燥窒素中, 560 $^{\circ}$ C で焼鈍した。CuCl<sub>2</sub> のメチルアルコール溶液を用いた化学腐蝕<sup>8)</sup> によると, 初期転位密度は 10<sup>4</sup> cm<sup>-2</sup> の程度である。

試料を [11 $\sqrt{2}$ ] 方向に歪速度 2 $\times$ 10<sup>-4</sup> sec<sup>-1</sup> で圧縮変形し, [001] (110) すべりに対する応力と歪の関係を測った。変形応力の温度依存性は, 試料の違いによる測定点のバラツキをなくすために, 1 本の試料を数点の温度で

表 1 実験に使用した CsBr および CsI 結晶の不純物濃度。  
(原子吸光分析による。単位は wt ppm)

イオン	CsBr	CsI	
		aブロック	bブロック
Mg	<0.01	<0.01	<0.01
Ca	0.02	0.2	0.1
Sr	<0.05	<0.05	0.2
Ba	1	<0.05	0.2
Al	<0.02	0.06	0.03
Si	<0.2	<0.2	<0.2

変形した。活性化体積は変形速度を 1 桁変えたときの変形応力の変化  $\Delta\tau$  から求めた。 $\Delta\tau$  の大きさは 0.01 MPa 以下であり, 変形応力の数パーセントにしかならず, 30 K 以下ではさらに小さな値となる。 $\Delta\tau$  を精密に測定するために, マイクロメータヘッドを用いた振動の少ない試験機<sup>9)</sup> と高感度のロードセルを作った。これにより  $\Delta\tau$  は 1 kPa の精度で測定が可能になった。

## 3. 結 果

CsBr と CsI の変形応力  $\tau_c$  の温度依存性を図 1 に示す。測定した全温度範囲で CsBr, CsI とも非常に小さな応力で降伏する。この  $\tau_c$  の値は純粋な fcc 金属と同程度である。同じブロックからとった試料でも  $\tau_c$  の絶対値の再現性はあまり良くない。これは転位密度の違い, 不純物濃度のバラツキなどによるものと思われる。変形応力の温度依存性は CsBr と CsI で非常に似ており, ともに 30 K 付近に  $\tau_c$  のピークを持ち,  $T \leq 5$  K で  $\tau_c$  の温度依存性がほとんどなくなる。低温での同じような  $\tau_c$  の振舞いは純粋な Ag でも観測されている。<sup>10)</sup> しかし,  $\tau_c$  の低温での減少量は, CsBr, CsI の場合,  $\tau_c$  のピークの値の 30% にも達しており, 純粋な Ag と比較すると非常に大きなものとなっている。

歪速度を 1 桁変えたときの変形応力の変化  $\Delta\tau$  の温度依存性を図 2 に示す。 $\Delta\tau$  は  $T < 15$  K でほとんど 0 である。見掛けの活性化体積  $v^*$  は,

$$v^* = kT \partial \ln \dot{\epsilon} / \partial \tau \approx 2.3kT / \Delta\tau$$

から求められる。ここで  $\dot{\epsilon}$  は (110) 面上の剪断歪速度である。図 3 に示すように,  $v^*$  は 30 K 付近で最小になり,

\* 東京大学生産技術研究所 第 1 部

研 究 速 報

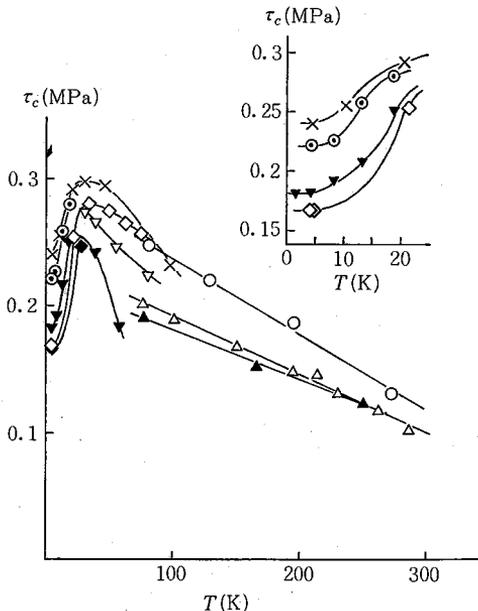


図 1 (a) CsBr の変形応力  $\tau_c$  の温度依存性。以下すべての図で、異なる試料について測った結果は異なる記号で示す。

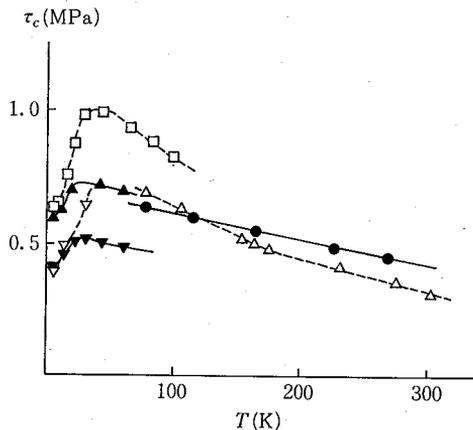


図 1 (b) CsI の変形応力  $\tau_c$  の温度依存性。黒印は a ブロックからとった試料、白印は b ブロックからとった試料についての結果である。

$T > 50$  K では温度とともに指数関数的に増大する。また、2つの異なるブロックからとった CsI は、 $\tau_c$  の値がほぼ同じであるが、活性化体積には約 5 倍の違いがある。30 K 以下の低温では  $v^*$  は急激に増大しており、より低温で発散しているように見える。

活性化過程の解析の一般的手法<sup>11)</sup>によれば、見掛けの活性化エンタルピー  $\Delta H^*$  は、

$$\Delta H^* = -\partial \ln \dot{\epsilon} / \partial (1/kT) = -Tv^*(\partial \tau / \partial T) \dot{\epsilon}$$

から求められる。図 1 と図 3 から、 $\Delta H^*$  は CsBr につい

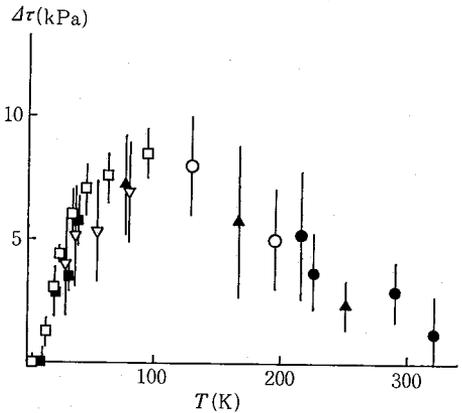


図 2 歪速度を 1 桁変えたときの変形応力の変化  $\Delta \tau$ 。CsBr についての結果を示してある。

て図 4 のようになる。歪速度  $\dot{\epsilon}$  がアレニウス型の式

$$\dot{\epsilon} = C \exp(-\Delta H^*/kT) \quad (C = \text{const.})$$

で書けるとすれば、 $\Delta H^*/kT$  は一定で 20~30 の程度になる。CsBr の結果は明らかに  $\Delta H^*/kT$  が温度に依存していることを示しており、50~150 K の範囲でしか通常の値を持たない。このことは、 $\tau_c(T)$  が温度の上昇とともに減少する普通の温度依存性を示すところでも、アレニウスの式が成立していないことを意味する。30 K 以下では  $\tau_c$  が逆温度依存性を示すために、 $\Delta H^*/kT$  は負になる。

4. 考 察

図 1 の変形応力  $\tau_c$  と図 3 の活性化体積  $v^*$  は明らかに、CsBr と CsI の変形機構がパイエルス機構ではないことを示している。これらの物質のパイエルス応力は 1 MPa を越えることは考えられず、100 K 以下でパイエルス機構が支配的である NaCl 型イオン結晶とは対照的である。変形についてみる限り、NaCl 型イオン結晶が bcc 金属的なのに対し、CsCl 型の物質は非常に fcc 金属的である。

低温における  $\tau_c$  の異常(温度が低いほど  $\tau_c$  が小さくなるという逆温度依存性)および  $v^*$  の発散は、乱雑に分布した障害物を転位が乗り越えて進む際に慣性効果が大きな役割を果たすと考える次のようなモデル<sup>12~17)</sup>で理解することができる。すなわち、

- (1) 転位は乱雑に分布した点状の障害物にひっかかりながら運動する。変形速度はこの転位の速度で決まり、可動転位密度は変形の間で大きく変化しない。
- (2) 障害物のところで転位線が臨界角  $\alpha_c$  よりも大きく曲げられるとその障害物を機械的に乗り越えることができる。機械的に障害物を乗り越えられない

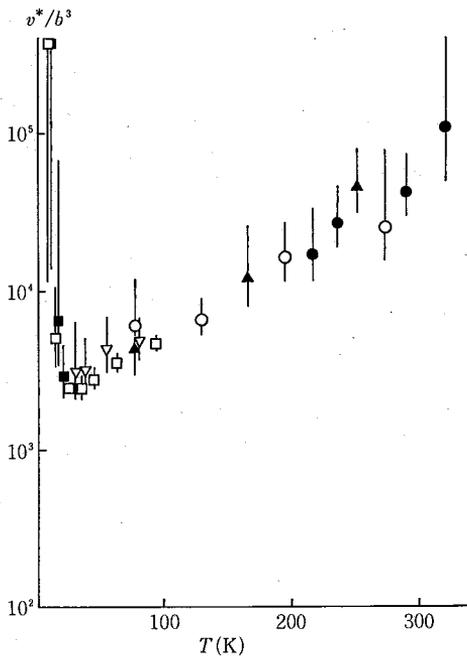


図 3 (a) CsBr の活性化体積  $v^*$  の温度依存性

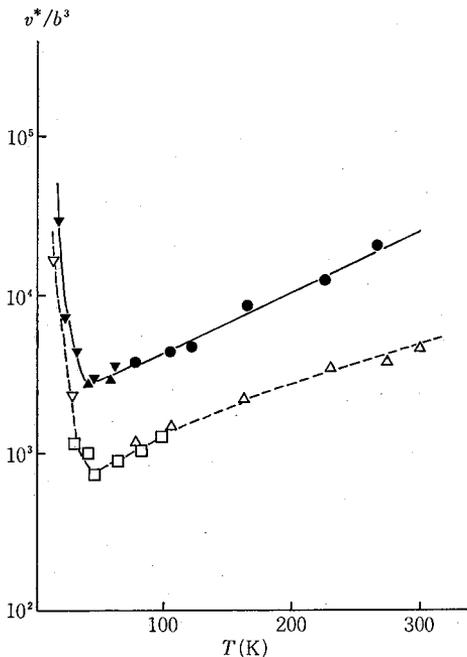


図 3 (b) CsI の活性化体積  $v^*$  の温度依存性。黒印と白印の意味は図 1 (b) と同じ

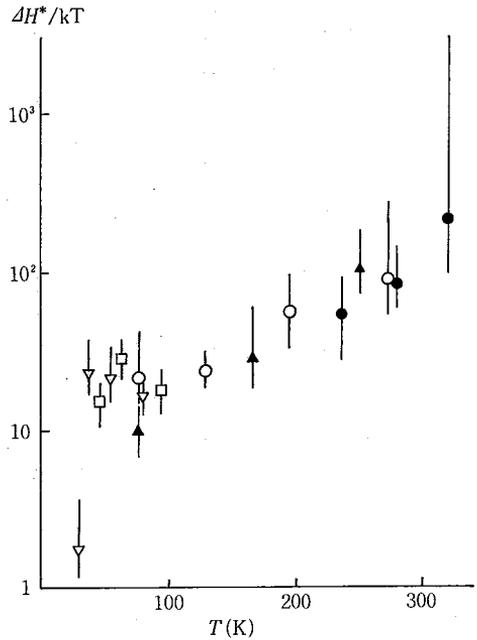


図 4 CsBr の活性化エンタルピー  $\Delta H^*/kT$  の温度依存性

場合でも、転位は熱的に障害物を越えることはできる。

- (3) 転位が 1 つの障害物を熱的に越えると、周囲の障害物のうち何個かが機械的にはずれる。(unzipping)
- (4) 十分低温では転位に対する摩擦が小さくなる<sup>18,19)</sup>ため、障害物を越えて走り出した転位は十分加速される。転位の速さが十分に大きいと、次の障害物にぶつかった転位はその慣性のために大きく張り出し、(3)の過程が促進される。(慣性効果による unzipping の促進)

- (5) 熱的過程が大きな役割を果たす高温では、転位の速度  $v_{\text{disl}}$  は外力  $\sigma$  に対して

$$v_{\text{disl}} \propto \sigma^{H_0/kT}$$

のように変化する。

このモデルは Landau<sup>17)</sup>により定式化され実験との比較が容易な形にまとめられている。CsBr, CsI の実験結果に対して障害物の濃度  $c$ , 臨界角  $\alpha_c$ , 見掛けの活性化エネルギー  $H_0$  をパラメータとして Landau の理論をあてはめ、これらの値を決めると表 2 のようになる。障害物濃度はいずれの場合も  $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  程度である。障害物濃度は表 1 の 2 個不純物濃度と同程度の大きさであり、このような不純物が障害物になっている可能性が高い。また、2 つの CsI についての結果は、a ブロックが b ブロックよりも強い障害物を少量含んでいることを示し

## 研究速報

表2 実験で得られた  $\tau_c$ - $T$ カーブに合うパラメータ.  $c$ : 障害の濃度.  $\alpha_c$ : 臨界角.  $H_0$ : 見掛けの活性化エネルギー

	CsBr	CsI	CsI
		aブロック	bブロック
$c$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$(0.3\sim 3)\times 10^{16}$	$0.25\times 10^{16}$	$1.8\times 10^{16}$
$\alpha_c$	10~20°	45°	25°
$H_0$ (eV)	0.60~0.75	1.6	0.69

ている. 表1でも2つのブロック間には含まれている不純物原子の違いが見られる.

低温での  $\tau_c$  の異常は, fcc 合金<sup>21)</sup> や純粋な Ag<sup>10)</sup> でもみられる. しかし, 低温での減少の割合は, 金属の場合に比べ, CsBr, CsI の場合の方が著しく大きい. これは, イオン結晶では自由電子による摩擦がないことによる.

## 5. 結 論

CsBr, CsI の低温塑性の実験を行い次のことが明らかになった.

- (1) これらの物質は, 1.6 K まで延性に富み, 変形応力も純粋な fcc 金属と同程度に小さい. (<1 MPa)
- (2) 変形応力の温度依存性は 30 K 付近にピークを持ち, これより低温側で逆温度依存性を示す.
- (3) 活性化体積は低温で発散する.
- (4) 高温側でも変形速度はアレニウスの式に従わない.
- (5) これらの結果は, 転位の慣性効果と乱雑に分布した障害物を乗り越えるときの unzipping の効果によって理解できる.

## 6. 謝 辞

本研究の遂行にあたり, 東芝総合研究所金属セラミック材料研究所の今川宏氏にご協力をいただいたことを感謝します. なお, 試料の分析は東芝総合研究所で行われた.  
(1982年12月16日受理)

## 参 考 文 献

- 1) T. Suzuki and H. Kim: J. Phys. Soc. Jpn. **39** (1975) 1566
- 2) T. Suzuki and H. Kim: J. Phys. Soc. Jpn. **40** (1976) 1703
- 3) T. Suzuki, W. Skrotzki and P. Haasen: phys. stat. sol. (b) **103** (1981) 763
- 4) A.A. Urusovskaya and T. Tyagaradzhian: Soviet Phys.—Cryst. **9** (1965) 440
- 5) A.A. Urusovskaya, N.L. Sizova and G.F. Dobrzhanskii: Soviet Phys.—Cryst. **20** (1975) 60
- 6) L.D. Johnson and J.A. Pask: J. Am. Ceram. Soc. **47** (1964) 437
- 7) S.N. Komnik, S.N. Smirnov and Ya. A. Zakharin: Soviet Phys.—Solid State **15** (1974) 1482
- 8) A.A. Urusovskaya: Soviet Phys.—Cryst. **8** (1963) 53
- 9) 鈴木敬愛, 岡本伸英, 生産研究 **34** (1982) 526
- 10) A. Fuith, B. Wielke and G. Schöck: Z. Metallkde **72** (1981) 295
- 11) 例えば, A. G. Evans and R.D. Rowlings: phys. stat. sol. **34** (1969) 9
- 12) A.V. Granato: Phys. Rev. B **4** (1971) 2196
- 13) G. Kostorz: Philos. Mag. **27** (1973) 633
- 14) Yu. Z. Estrin: Soviet J. Low Temp. Phys. **1** (1975) 45
- 15) T. Moriya and T. Suzuki: Proc. Internat. Conf. Internal Friction and Ultrasonic Attenuation, Ed. R. R. Hasiguti, Tokyo Univ. Press, Tokyo 1977 (p. 543)
- 16) R. B. Schwarz and R. Labusch: J. appl. Phys. **49** (1978) 5174
- 17) A. I. Landau: phys. stat. sol. (a) **61** (1980) 555
- 18) V. A. Al' shitz and V. L. Indembom: Soviet Phys.—Usp. **18** (1975) 1
- 19) イオン結晶に対しては fluttering による摩擦を用いる. T. Ninomiya: Treatise on Materials Science and Technology, vol. 8, Academic Press, 1975 (p. 1)
- 20) A.I. Landau and V.I. Dotsenko: phys. stat. sol. (a) **37** (1976) 709
- 21) Reviewとして, T. Suzuki: Jpn. J. appl. Phys. **20** (1981) 449