



IMPERFECTIONS
IN
CRYSTALS

by
H. G. Van Bueren
Philips Research Laboratories, Eindhoven

North-Holland Publishing Company, Amsterdam

1 9 6 0

В а н Б ю р е н

ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

Перевод с английского

под редакцией

А. Н. ОРЛОВА и В. Р. РЕГЕЛЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва 1962

АННОТАЦИЯ

В настоящей книге впервые в мировой литературе дается полное изложение учения о дефектах в твердых телах и о их влиянии на физические свойства, которое часто оказывается основным для характеристик твердых тел, важных для их практического применения.

Подробно рассматриваются как дефекты в металлах (влияние на пластические и электрические свойства, на процессы диффузии, рекристаллизации и др.), так и в неметаллах — полярных, ионных и гомеополярных кристаллах (влияние на электрические и оптические свойства, на процессы деформации, диффузии и т. д.).

Книга рассчитана на широкий круг физиков и инженеров, работающих в области исследования и применения металлов, сплавов, диэлектриков, полупроводников, ионных кристаллов, магнитных материалов и т. п., а также на преподавателей, аспирантов и студентов соответствующих вузов. Она может служить учебным пособием по физике несовершенных кристаллов.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ ПЕРЕВОДА

Современные сведения о дефектах в кристаллах и данные последних экспериментальных и теоретических работ крайне необходимы всем, кто работает в области физики твердого тела и в связанных с ней отраслях технических наук. Учение о дефектах в кристаллах стало неотъемлемой обширной частью физики твердого тела.

Твердое тело представляет собой сложную квантовомеханическую систему многих сильно взаимодействующих частиц — электронов и ионов (точнее, электронов и атомных ядер). При достаточно низких температурах такая система обладает минимальной свободной энергией, если ионы расположены в пространстве строго упорядоченно, образуя трехмерную периодическую кристаллическую решетку. Правильная структура кристалла в значительной мере определяет многие его физические свойства (например, упругие, электрические, оптические, тепловые), изучением которых до недавнего времени ограничивалась физика твердого тела. Реальные кристаллы даже в термодинамически равновесном состоянии всегда содержат некоторое количество точечных дефектов. Однако гораздо важнее то обстоятельство, что реальные кристаллы обычно не находятся в термодинамическом равновесии, отвечающем минимуму свободной энергии, а содержат много различных дефектов, которые при комнатной и даже более высоких температурах «заморожены» и не могут при помощи одного теплового движения покинуть кристалл даже за весьма длительное (практически бесконечное) время. Все так называемые структурно-чувствительные свойства кристаллических материалов определяются наличием в них дефектов. Например, пластическая деформация кристаллов невозможна без движения дефектов. Решение таких важных проблем, как, например, получение сверхпрочных материалов, существенно зависит от уровня наших знаний о природе и взаимодействии дефектов в твердых телах.

Сразу после открытия рентгеновского метода исследования атомарного строения кристаллов (1912 г.) стало очевидным большое влияние дефектов на свойства реальных кристаллов. Экспериментальные и теоретические исследования дефектов стали занимать все большее место в физике кристаллов.

Советские исследователи внесли большой вклад в развитие физики твердого тела и учения о дефектах в кристаллах. Широко известны работы школы акад. А. Ф. Иоффе и, в частности, фундаментальные теоретические исследования Я. И. Френкеля по вакансиям и межузельным атомам в кристаллах, подытоженные им в книге «Кинетическая теория жидкостей» [24]. Он же совместно с Т. А. Конторовой получил важные результаты в теории дислокаций, рассмотрев впервые динамику дислокаций [24].

Критическое отношение, которое в последующие годы наблюдалось со стороны ряда советских авторов по отношению к теории дислокаций [1], объяснялось как недостаточным экспериментальным обоснованием теории до начала пятидесятых годов, так и спекулятивным характером

многих работ того периода, привлекавших недостаточно обоснованно представления теории дислокаций для «объяснения» различных экспериментальных данных. Однако за последнее десятилетие благодаря блестящим экспериментальным подтверждениям дислокационная гипотеза превратилась в общепризнанную теорию, и в настоящее время экспериментальные и теоретические исследования дислокаций в Советском Союзе ведутся широким фронтом. В советской научной литературе имеется не только много переводных монографий, сборников, обзоров и отдельных работ (см. список литературы к предисловию), но и большое число оригинальных исследований и обзоров советских авторов по дефектам в кристаллах, в том числе и по дислокациям.

Большое количество научной литературы, опубликованной в последние годы по этому вопросу, объясняется важностью и актуальностью изучения дефектов в твердых телах. Однако до сих пор в мировой литературе не было ни одной книги, достаточно полно излагающей на современном уровне основы учения о дефектах и их влиянии на физические свойства твердых тел и рассчитанной не на узкий круг квалифицированных специалистов, а могущей служить учебным пособием. Такое пособие необходимо как для начинающих исследователей и студентов старших курсов, так и для специалистов по различным вопросам структурно-чувствительных свойств кристаллов, не имеющих возможности регулярно следить за огромным количеством новых работ в этой области. Этим требованиям удовлетворяет предлагаемая вниманию читателя книга ван Бюрена, вышедшая на английском языке в 1960 г., уже завоевавшая заслуженное признание и являющаяся в настоящее время единственной в мировой литературе монографией, написанной в таком плане.

Автор книги известен своими теоретическими и экспериментальными работами по пластической деформации, в особенности полупроводниковых кристаллов, по влиянию дефектов на электрические свойства кристаллов и другим вопросам. Он является сотрудником лаборатории голландской фирмы Филипс, что еще раз подчеркивает важность изложенных в книге теоретических вопросов для решения прикладных задач. Имеющиеся в настоящее время другие книги по дефектам в кристаллах не могут заменить объединяющего большого материала и доступного для широкого круга читателей руководства ван Бюрена. Так, статья Зегера в *Handbuch der Physik*, опубликованная в 1956 г., рассчитана на квалифицированных специалистов и не может служить учебным пособием для лиц, начинающих знакомиться с предметом. Другие монографии и обзоры из этой области посвящены отдельным видам дефектов (дислокациям, точечным дефектам, примесным атомам в сплавах) и к тому же рассматривают нередко предмет односторонне. Так, например, книга Рида [28] посвящена основам теории дислокаций и почти не содержит приложений; в книге Коттрела [30] рассматриваются главным образом прикладные вопросы (причем следует отметить, что в отличие от учебника Рида она уже заметно устарела).

Поставленная автором цель книги и ее план исчерпывающе изложены им в предисловии. Полностью соглашаясь с ним в том, что задача создания книги подобного плана одним лицом в сжатые сроки представляет большие трудности, мы считаем, что в основном автор вполне удовлетворительно справился с этой задачей. Однако, как можно было ожидать, несмотря на общие достоинства книги, квалифицированно излагающей обширный экспериментальный и теоретический материал, в ней имеется ряд недостатков, на которые необходимо указать читателю.

Книга написана неровно. Не все вопросы рассмотрены на одинаковом уровне, некоторые изложены поверхностно (например, экспериментальный материал по следам скольжения в гл. 6 и др.; теория радиационных искажений в гл. 14; общие сведения о современной теории электрических свойств полупроводников в гл. 28). Другие вопросы разбираются излишне подробно (например, работы автора по пластической деформации кристаллов германия в гл. 30). Впрочем, естественно, что те области, в которых сам автор активно работал, отражены более подробно и с большим знанием дела. В обширной библиографии наиболее полно отражены голландские работы, с которыми автор, очевидно, лучше знаком. В книге почти не цитируются работы советских авторов, даже хорошо известные за рубежом.

Поскольку книга должна служить учебником, следует обратить особое внимание на недостатки первой ее части, содержащей основы теории идеального кристалла и теории дислокаций. Ряд вопросов в этой части изложен недостаточно четко и доходчиво. Глава 1 не может быть рекомендована как введение в теорию идеального кристалла, однако мы не сочли целесообразным исключить ее из текста перевода, поскольку она содержит ряд указаний на роль дефектов и это нарушило бы целостность книги. В гл. 3 некоторые основные вопросы теории дислокаций изложены, по-нашему мнению, менее удачно, чем в других руководствах, имеющихся на русском языке. Поэтому мы рекомендуем читателю, начинающему знакомиться с основами теории дислокаций, использовать также учебник Рида «Дислокации в кристаллах» [28], учитывая, однако, что в его русском переводе встречаются ошибки и некоторые термины переведены неудачно (например, «линейная» дислокация вместо «краевой») (подробности см. в рецензии [3]).

В ряде случаев автор высказывает мнения, которые не являются общепринятыми. Например, его утверждение в предисловии о том, что теория пластичности металлов уже существует, звучит несколько оптимистично. В действительности, как видно из гл. 8, имеются лишь попытки (иногда противоречивые) теоретического описания отдельных деталей процесса пластической деформации и нет еще сколько-нибудь законченной теории. В книге очень мало указаний на практические применения и использование сведений о влиянии дефектов на физические свойства кристаллических материалов при разработке новых материалов и технологических процессов. Разумеется, полное освещение прикладных вопросов потребовало бы чрезмерного увеличения объема книги. Однако в книге, которая ставит своей целью привлечь внимание широкого круга физиков и техников, были бы желательны хотя бы краткие пояснения роли дефектов в механизме таких явлений, как хрупкое разрушение, окисление, спекание, и в построении основных принципов важных технологических процессов (например, получение высокопрочных сталей, магнитных материалов).

Книга написана в 1958 г. Поэтому в ней не нашли отражения некоторые последние достижения экспериментальной физики, уже нашедшие применения в исследованиях дефектов в кристаллах, например эффект Мессбауера, и многие новые важные результаты, полученные известными методиками. Большинство исследований, выполненных в 1959—1960 гг., было описано в докладах на Международном кристаллографическом конгрессе в Кембридже в 1960 г. и на состоявшемся после него симпозиуме [4]. Кроме того, за последние полтора-два года появились десятки интересных новых работ по вопросам, либо совсем не затронутым в книге, либо упомянутым лишь кратко. Они отмечены по ходу изложения в редакторских примечаниях. Здесь нам хотелось бы остановиться на наиболее интересных из упомянутых работ.

Из теоретических исследований отметим дальнейшее развитие континуальной теории дислокаций чешским физиком Холлендером [5], который построил систему четырехмерных тензорных уравнений, в известном смысле аналогичных векторным уравнениям электродинамики и содержащих наряду с уравнениями континуальной теории дислокаций также уравнения гидродинамики. Существенное значение для понимания элементарных процессов взаимодействия дислокаций в гранецентрированной кубической (г. ц. к.) решетке имеет проведенная Хиртом [6] классификация всех возможных дислокационных реакций в этой решетке и выполненные Саада [7] расчеты сил взаимодействия пересекающихся дислокаций в случаях, когда между ними возможны реакции. Интерес представляет попытка Мидзушима [8] построения дислокационной модели жидкости. Он показал, что свободная энергия кристалла как функция плотности дислокаций не возрастает монотонно, а проходит через максимум при очень большой плотности дислокаций и далее понижается за счет конфигурационной энтропии кристалла, в котором ячейки дислокационной сетки имеют размеры порядка межатомного расстояния. Такая густая сетка и представляет собой модель жидкости. В связи с попытками использовать обычные методы рентгенографии (анализ интенсивности и формы дебаевских линий) для получения информации о дислокационной структуре кристаллов заслуживает внимание работа Кривоглаза [9], который показал, что точечные дефекты приводят к понижению интенсивности линий, в то время как в дифракционной картине кристалла с дислокациями принципиально отсутствуют резкие максимумы, описываемые δ -функцией в обратном пространстве, а имеется лишь непрерывное распределение интенсивности с максимумами вблизи узлов обратной решетки. В работе Орлова [10] предпринята попытка на примере простой кубической решетки в рамках кинетических уравнений для точечных дефектов и для компонент тензора плотности дислокаций описать элементарные процессы, происходящие при пластической деформации кристалла. Рядом авторов были предложены новые механизмы образования трещин, и эта задача рассмотрена в единой схеме Инденбомом [11]. Дальнейшее развитие получила модель Френкеля—Конторовой; И. М. Лифшиц [12] показал, что задача о распространении дислокации может быть сформулирована в более симметричной форме (без предположения о жесткой подкладке), и рассмотрел также двумерный вариант модели, в которой можно описать движение дислокации с образованием перегибов. И. М. Лифшиц [13] решил также задачу о диффузионной ползучести в поликристаллическом агрегате с учетом условия сплошности материала на границах зерен.

Далее следует указать ряд новых работ [14] по теории упрочнения металлов с г. ц. к. решеткой, содержащих частично и оригинальные экспериментальные результаты. Хотя дислокационная структура этих кристаллов изучена наиболее подробно, законченной теории их пластической деформации еще нет. Более того, уже длительное время идет дискуссия между школами Мотта—Хирша (Кембридж, Англия) и Зегера (Штуттгарт, ФРГ) по этому вопросу. Согласно первой точке зрения, основную роль в упрочнении играет торможение дислокаций ступеньками, испускающими точечные дефекты, согласно второй — движению дислокаций препятствуют также дальнотействующие упругие поля, создаваемые скоплениями других дислокаций.

В связи с этим представляют интерес установленные Журковым и др. [15] на многих материалах (включая полимеры) зависимости скорости стационарной ползучести $\dot{\epsilon}$ и времени до разрушения τ от напряжения σ и

температуры T :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp \left\{ -\frac{U_0 - v\sigma}{kT} \right\}, \quad \tau = \tau_0 \exp \left\{ \frac{U_0 - v\sigma}{kT} \right\}.$$

Здесь $\dot{\epsilon}_0$, τ_0 , U_0 , и v — константы материала, причем v структурно-чувствительна и в металлах (алюминий) оказалась обратно пропорциональной углу разориентации блоков. Эти результаты могут быть истолкованы как подтверждение существенной роли межузельных атомов, рождаемых движущимися дислокациями. Образование межузельных атомов при низкотемпературной деформации меди подтвердили, по-видимому, недавно Бирнбаум и Тьюлер [16]. Представляет также интерес работа Хильярда [17], исследовавшего влияние гидростатического давления на переползание дислокаций в различных кристаллах. В LiF такое влияние было обнаружено, а в металлах нет.

Дальнейшее развитие получили методы исследования отдельных дислокаций в кристаллах. Обзор рентгеновских методик этого направления по состоянию на 1960 г. составили Кордонский и Кушнир [44]. Интерпретация экспериментальных данных затрудняется здесь отсутствием динамической теории рассеяния рентгеновских лучей в кристаллах с дефектами. Весьма наглядные результаты получили при исследовании полей напряжений отдельных дислокаций в кремнии по методу фотоупругости Инденбом, Никитенко и Милевский [18]. Из многочисленных прямых наблюдений дислокаций в трансмиссионном электронном микроскопе следует указать на работы Орлова и Утевского [19], первыми применивших эту методику в СССР, и на серию работ с участием Амелинкса [20]. Продолжая совершенствовать методику наблюдения дислокаций в ионных кристаллах методом травления, Гилман [21] получил новые результаты о зависимости скорости дислокаций от напряжения и от наличия различных дефектов в объеме кристалла. Этой же методикой Рожанский и др. [22] наблюдали скачкообразное перемещение дислокаций в NaCl.

Ознакомление с перечисленными здесь и многими другими работами 1959—1961 гг., частично упоминаемыми в тексте в примечаниях редактора, показывает, что из обширного изложенного в книге материала только немногие положения следует пересмотреть. Основное же содержание книги вошло достаточно прочно в физику твердого тела. Однако ясно, что при быстром развитии исследований в этой области в скором времени книга потребует существенного дополнения. В связи с этим желательно создание в ближайшем будущем руководства подобного типа силами коллектива советских авторов.

При редактировании книги, разумеется, не было возможности устранить все отмеченные выше недостатки. С целью сгладить неровности изложения были сделаны примечания со ссылками на оригинальные и обзорные работы, в которых читатель найдет более полные сведения по вопросам, недостаточно рассмотренным в книге. В этих ссылках мы старались отразить в первую очередь работы советских авторов, опущенные в оригинале, а также имеющиеся в русском переводе иностранные источники. Для удобства читателя на стр. 11 приводится список имеющихся на русском языке основных монографий, обзоров и сборников по дефектам в кристаллах. Ввиду большого количества литературы как ссылки в тексте, так и упомянутый список, конечно, не могут претендовать на исчерпывающую полноту. Примечания редакции и соответствующие ссылки приводятся также в случаях, когда автор высказывает спорные утверждения или имеются новые работы по данному вопросу, вышедшие после написания книги.

Явные ошибки и опечатки в оригинале исправлялись без оговорок, в том числе в библиографии. Ссылки автора на малодоступные источники (диссертации и т. п.) дополнены в некоторых случаях ссылками на более доступные последующие публикации.

Местами книга написана довольно тяжелым языком. Это частично отразилось и на русском переводе. Особые трудности при переводе возникли в связи с русской терминологией по дефектам в кристаллах, которая еще не является общепринятой¹⁾. В конце книги приводится наряду с предметным указателем, в котором в некоторых случаях отражены неутвердившиеся разнообразными терминами, также и англо-русский словарь некоторых терминов, частично заимствованный из ранее опубликованного в «Успехах физических наук» [23].

Перевод выполнен следующими лицами: Ю. И. Коптев (гл. 3, 29, 30), Э. М. Надгорный (гл. 23—28), С. П. Никаноров (гл. 17, 31, § 1, п. 2), А. Н. Орлов (гл. 1, 2, 4, 17, § 2, п. 2), В. Р. Регель (гл. 5, 6), Б. И. Смирнов (гл. 18—22), Л. А. Фейгин (гл. 14—16), Е. Д. Шукин (гл. 7—13). Главы 1—4, 7, 8, 15, 17, 23—30 редактировал В. Р. Регель, остальные — А. Н. Орлов.

Редакторы и переводчики благодарят всех лиц, которые помогли им своими указаниями и замечаниями.

А. Орлов

В. Регель

ЛИТЕРАТУРА

1. Классен-Неклюдова М. В., Конторова Т. А., УФН, 26, 217 (1944); 52, 143 (1954).
2. Seeger A., Handbuch der Physik, Bd. VII, Berlin, 1956, Teil 1.
3. Инденбом В. Л., УФН, 62, 377 (1957).
4. Acta Crystallographica, 13, № 12 (1960); см. также Классен-Неклюдова М. В., Орлов А. Н., Миусков В. Ф., Тяпунина Н. А., Шаскольская М. П., Кристаллография, 6, 809 (1961).
5. Holländer E., Czech. Journ. Phys. 10, 409, 479, 551 (1960).
6. Hirth J., Journ. Appl. Phys., 32, 700 (1961).
7. Saada G., Acta Metall., 8, 200, 841 (1960).
8. Mizushima H., Journ. Phys. Soc. Japan, 15, 70 (1960).
9. Кривоглаз М. А., ФММ, 12, 465 (1961).
10. Орлов А. Н., ФТТ 4, 866 (1962).
11. Инденбом В. Л., ФТТ, 3, 2071 (1961).
12. Лифшиц И. М. (в печати).
13. Лифшиц И. М. (в печати).

¹⁾ В частности, shear stress означает недиагональные компоненты тензора напряжений и переводится как *скалывающее*, или *касательное* (в противоположность нормальному), напряжение, yield stress — как *напряжение пластического течения*, или *деформирующее напряжение*; в некоторых случаях этот термин (а также yield point) означает предел текучести. Резко выраженный переход от упругой к пластической деформации (иногда в форме «зуба») называется также *порогом текучести*. Cold-work переводится как *наклеп*, work-hardening означает также *наклеп*, а в противопоставлении другим методам или механизмам упрочнения переводится как *деформационное упрочнение*.

14. Mott N. E., Trans. AIME, 218, 962 (1960); Hirsch P. B., Warrington R., Phil. Mag., 6, 735 (1961); Kronmüller H., Seeger A., Journ. Phys. Chem. Solids, 18, 93 (1961).
15. Журков С. Н., Санфирова Т. П., ЖТФ, 28, 1719 (1958); Журков С. Н., Нарзуллаев Б. Н., ЖТФ, 23, 1677 (1953); Журков С. Н., Слущкер А. И., Бетехтин В. И., ФММ, 13, 718 (1962).
16. Birnbaum H. K., Tuler F. R., Journ. Appl. Phys., 32, 1403 (1961).
17. Hilliard J. E., Acta Metall., 9, 787 (1961).
18. Инденбом В. Л., Никитенко В. И., Милевский Л. С., ДАН СССР 141, 1360 (1961); ФФТ, 4, 231 (1962).
19. Орлов Л. Г., Утевский Л. М., ФТТ, 3, 3242 (1961).
20. Amelinckx S., Phil. Mag., 5, 729 (1960); Journ. Appl. Phys., 31, 1691 (1960); Berghезан А., Fourdeux А., Amelinckx S., Acta Metall., 9, 465 (1961).
21. Gilman J., Johnston W. G., Journ. Appl. Phys., 31, 632, 687 (1960).
22. Рожанский В. Н., Степанова В. Н., ДАН СССР, 133, 804 (1960).
23. УФН, 64, 789 (1958).

МОНОГРАФИИ, ОБЗОРЫ И СБОРНИКИ ПО ДЕФЕКТАМ В КРИСТАЛЛАХ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

24. Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945; Введение в теорию металлов, 3-е изд. ГИФМЛ, 1958.
25. Успехи физики металлов, М., т. I, 1956; т. II, 1958; т. III, 1960; т. IV, 1961.
26. Вакансии и другие точечные дефекты в металлах и сплавах, Труды конференции, под ред. В. М. Розенберга, М., 1961.
27. Дислокации в кристаллах, Проблемы современной физики, ИЛ, № 9 (1957).
28. Рид В. Т., Дислокации в кристаллах, М., 1957.
29. Варма А., Рост кристаллов и дислокации, ИЛ, 1958.
30. Коттрел А. Х., Дислокации и пластическое течение кристаллов, М., 1958.
30. Инденбом В. Л., Дислокации в кристаллах, Физическая энциклопедия, т. 1, 1961.
32. Шек Г., Дислокационная теория пластичности металлов, в сборнике Проблемы механики, вып. II (1959).
33. Одинг И. А., Теория дислокаций в металлах и ее применение, Изд-во АН СССР, 1959.
34. Надгорный Э. М., Осипьян Ю. А., Перкас Н. Д., Розенберг В. Н., Нитевидные кристаллы с прочностью, близкой к теоретической (обзор), УФН, 67, 625 (1959).
35. Элементарные процессы роста кристаллов, Сборник статей под ред. Г. Г. Леммлейна и А. А. Чернова, ИЛ, 1959.
36. Дислокации в кристаллах, Библиографический указатель под ред. В. Л. Инденбома, Изд-во АН СССР, 1960.
37. Классен-Неклюдова М. В., Механическое двойникование кристаллов, Изд-во АН СССР, 1960.
38. Некоторые вопросы физики пластичности кристаллов. Итоги науки. Физико-математические науки, № 3, Сборник статей под ред. М. В. Классен-Неклюдовой, Изд-во АН СССР, 1960.
39. Дислокации и механические свойства кристаллов, Сборник статей под ред. М. В. Классен-Неклюдовой и В. Л. Инденбома, М., 1960.
40. Примеси и дефекты, Сборник статей под ред. Б. Н. Финкельштейна, М., 1960.
41. Структура металлов и свойства, Сборник статей под ред. М. Л. Бернштейна, М., 1957.

42. Б а р д с л и У., Влияние дислокаций на электрические свойства полупроводников, УФН, 73, 121 (1961).
43. Новые электронно-микроскопические исследования, Сборник статей под ред. М. Л. Бернштейна и Ю. А. Скакова, М., 1961.
44. К о р д о н с к и й В. М., К у ш н и р И. П., Рентгеновская дифракционная микроскопия, Заводская лаборатория, 27, № 6, 705 (1961).
45. Н а д г о р н ы й Э. М., Свойства нитевидных кристаллов (обзор), УФН, 77, 201 (1962).
46. О р л о в Л. Г., У с и к о в М. П., У т е в с к и й Л. М., Наблюдение дислокаций в металлах с помощью электронного микроскопа, УФН, 76, 109 (1962).
47. И н д е н б о м В. Л., О р л о в А. Н., Физическая теория пластичности и прочности, УФН, 76, 557 (1962).
48. В а с и л ь е в Д. М., С м и р н о в Б. И., Некоторые рентгенографические методы изучения пластически деформированных металлов, УФН, 73, 503 (1961).
49. М ю л л е р Е., Автоионизация и автоионная микроскопия, УФН, 77 (1962).
50. Г а р б е р Р. И., Г и н д и н И. А., Физика прочности кристаллических тел, УФН, 70, 57 (1960).

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Физика твердого тела заняла свое место среди главных разделов физической науки, и число книг, посвященных этой молодой, быстро развивающейся отрасли науки непрерывно возрастает. Большинство из них касается квантовофизических аспектов предмета, таких как электроника, оптика и магнетизм твердого тела, где для теоретического описания свойств материала следует пользоваться представлениями квантовой механики и теории колебаний решетки.

В то же время стало ясно, что существует не менее важный раздел физики твердого тела, в котором предмет рассматривается в несколько более грубом аспекте. Этим разделом является учение о *дефектах кристаллической решетки*. Оказывается, что дефекты в кристаллах так сильно влияют на свойства твердого тела, что в некоторых случаях физика твердого тела сводится к изучению свойств кристалла с дефектами в противоположность совершенному кристаллу.

Существует ряд монографий по частным вопросам учения о дефектах в кристаллах, но нет еще книги, охватывающей всю эту область. Если учесть, что до января 1959 г. 30% всех статей, входящих в хорошо известную серию обзоров *Solid State Physics*, были посвящены преимущественно дефектам в кристаллах, а среди запланированных на будущее статей этой серии такой процент еще выше (40%), то станет ясным целесообразность выпуска общего руководства по дефектам в кристаллах.

Настоящая книга не претендует на такую серьезную роль. Для этого предмет слишком обширен, хотя его развитие и началось совсем недавно. Тем не менее автор сознательно попытался подойти к вопросу о дефектах в кристаллах с широкой точки зрения, рассматривая свойства дефектов в разнообразных твердых телах и прослеживая их влияние на самые различные физические и механические свойства. Книга преследует две цели:

- 1) дать читателю широкий обзор предмета и представление о состоянии исследований на конец 1958 г.;
- 2) возбудить у него интерес к ряду теоретических идей, появившихся в этой области, которые могут дать толчок к дальнейшим исследованиям.

Достижению первой цели должны способствовать ссылки на работы, по которым читатель может ознакомиться с отдельными вопросами подробнее. Учитывая второе назначение, автор рассматривает некоторые вопросы или дает ссылки на работы, не имеющие общего значения, а представляющие лишь теоретический интерес.

Поэтому ясно, что списки литературы нельзя считать полными, а выбор рассмотренных вопросов может вызвать возражения. Однако, по мнению автора, строго систематическое изложение было бы значительно менее доходчивым. Главное назначение книги — дать читателю стимул для размышлений и заинтересовать его.

Ван Бюрен

Март 1959 г.

ВВЕДЕНИЕ

Начиная с середины тридцатых годов стал быстро возрастать интерес к природе и свойствам физических дефектов в кристаллах. В эти годы стало ясно, что теория совершенных кристаллов (теория решеток, созданная трудами Борна и других авторов) не в состоянии дать удовлетворительное объяснение так называемым *структурно-чувствительным* свойствам кристаллических твердых тел. К таким свойствам относятся, например, поведение металлов и многих других кристаллических веществ под нагрузкой, явления роста кристаллов и рекристаллизации, диффузионные свойства, оптические и диэлектрические свойства кристаллических изоляторов, фотопроводимость, люминесценция и многие другие механические, оптические и электрические свойства. Даже простые явления переноса, например электро- и теплопроводность металлов, которые, как принято считать, входят в компетенцию теории решеток, не могут быть объяснены во всех деталях, если учитывать только колебания решеток, хотя такой учет уже содержит отступление от представления о совершенном кристалле. Наблюдаемая на опыте структурная чувствительность этих свойств определяется, однако, несовершенствами (дефектами) кристаллической решетки, имеющими совсем иную природу.

Литература о дефектах в кристаллах чрезвычайно обширна, и, что еще хуже, она очень разнообразна. Поэтому изучающий этот предмет часто ограничивается знакомством лишь с небольшой ее частью. Например, исследователи в области пластичности металлов, к сожалению, иногда очень трудно представляют себе, какое сильное влияние оказывают на свойства, скажем, ионных кристаллов те же самые дефекты, с которыми они имеют дело в металлах. Хотя при применении одного и того же экспериментального метода к кристаллам различных типов можно получить совершенно различные результаты, однако процессы, лежащие в основе явления, часто очень похожи и их изучение в кристаллах одного типа может сильно облегчить понимание результатов, полученных на кристаллах другого типа. Приведем лишь один типичный пример. В то время как пластическая деформация приводит в большинстве металлов к умеренному *возрастанию* электросопротивления при низких температурах, такая же точно деформация ионных кристаллов обычно *понижает* сопротивление не менее чем на два порядка величины. Тем не менее эти противоположные эффекты имеют одну и ту же причину, а именно образование вакансий (и межузельных атомов) в кристаллической решетке при движении дислокаций под действием приложенного напряжения.

В литературе имеется ряд превосходных обзоров, охватывающих с большей или меньшей полнотой всю область дефектов в кристаллах. Упомянем лишь известную обзорную статью Зейца о дефектах в кристаллах [7]¹⁾, после которой вышел ряд сборников докладов на конференциях (например, [3]). Имеются обширные монографии, посвященные более узким вопросам, из которых укажем книги Коттрела [1], Рида [6] и Фриделя [4] по дислокациям. Затем появился интересный труд, посвященный при-

¹⁾ Список литературы по главам находится в конце книги.—Прим. ред.

кладным сторонам проблемы во всем ее многообразии [5]. Наконец, в ежегодниках типа *Progress in Metal Physics*, *Solid State Physics* и т. п. регулярно публикуются обзорные работы по отдельным или связанным между собой аспектам проблемы. Насколько стремительно расширяются исследования в этой области, видно из того, что большинство перечисленных публикаций хотя и сохраняют свою ценность, но по прошествии нескольких лет уже оказываются неполными и поэтому устаревшими. Это относится в особенности к работам, в которых рассматривается одновременно несколько аспектов обширной области дефектов в кристаллах.

Автор вполне отдает себе отчет в этом, и хотя он понимает, что развитие физики дефектов в кристаллах идет со все возрастающей скоростью, ему представляется, что имеется потребность в книге такого плана, посвященной обсуждению влияния дефектов в кристаллах на свойства широкого круга веществ и разнообразным приложениям. Кроме того, имеется много существенных успехов в этой области, достигнутых в самое последнее время и не вошедших в имеющиеся обзоры. Укажем лишь несколько примеров: за последние годы мы были свидетелями быстрого развития исследований влияния физических дефектов решетки на свойства гомеопольярных полупроводников; очень много работ было проведено в области внутреннего трения в различных типах твердых тел; атомная теория пластичности металлов практически завершена и проверена во многих аспектах прямыми визуальными наблюдениями. Поэтому сейчас она представляется более надежной, чем несколько лет назад, когда существовали только гипотезы, многие из которых теперь подтверждены экспериментально. Современные успехи в реакторной технике стимулировали исследования физических основ действия ядерных излучений на свойства материалов. Этому вопросу посвящена монография Динса и Винйарда [2].

Можно было бы привести много других примеров. Ознакомление с успехами, достигнутыми в одном направлении, ускоряет и стимулирует работу в других направлениях. Стремясь способствовать такому ознакомлению, автор задумал настоящую книгу.

Однако по необходимости объем ее пришлось ограничить.

Основное внимание в книге уделяется явлениям, связанным с *физическими* дефектами решетки вроде дислокаций, вакансий, межузельных атомов и их сочетаний, например двойных вакансий и более крупных скоплений точечных дефектов, дислокационных образований вроде межзеренных границ и т. д. Включать в книгу обсуждение *химических* дефектов в кристаллах представлялось нецелесообразным. По этой причине не подвергаются систематическому рассмотрению многочисленные эффекты, связанные с введением чужеродных атомов (в количествах, превышающих малые следы). Например, не обсуждается явление флуоресценции кристаллов, поскольку оно неразрывно связано с наличием чужеродных атомов, а не с физическими дефектами. По той же причине подробно не рассмотрены, а только кратко упомянуты электрические свойства донорных и акцепторных примесей в полупроводниках — германии и кремнии. Даже такие явления, характерные для металлических сплавов, как упорядочение, зарождение и рост преципитатов и т. п., описаны очень кратко.

Другая категория нарушений внутреннего порядка в кристалле связана с распределением электронов в решетке. Этих *электрических* дефектов, систематический обзор которых впервые дал Зейц [7], мы также совершенно не касаемся. Причина таких ограничений очень проста: сколько-нибудь подробное рассмотрение этих вопросов потребовало бы увеличения объема книги еще на 500 страниц, если не больше.

Книга состоит из трех частей. Часть I посвящена *физическим свойствам* трех основных дефектов — дислокаций, вакансий и межузельных атомов — в той мере, в какой эти свойства дефектов проявляются одинаково во всех обычных кристаллических твердых телах. Те свойства дефектов, которые существенно изменяются при переходе от одного вещества к другому, здесь не рассматриваются. Их обсуждение перенесено в соответствующие главы следующих частей книги.

Часть II посвящена влиянию дефектов на физические и механические свойства *металлов*. Основное место занимает пластическая деформация металлов; уделено также внимание физическим явлениям, обусловленным дефектами, например влиянию последних на электросопротивление, диффузию и на фазовые превращения.

В части III обсуждаются явления, связанные с дефектами в *неметаллических твердых телах*. Это, вероятно, наименее четко ограниченная часть книги, поскольку эффекты, связанные с несовершенствами решетки в неметаллах, чрезвычайно сложны и разнообразны и они до сих пор не исследованы так систематически, как соответствующие эффекты в металлах. Самые важные группы материалов этого класса составляют, во-первых, бинарные ионные соединения, наиболее подробно исследованными представителями которых являются галогениды щелочных металлов и серебра, и, во-вторых, полупроводники с алмазной решеткой — германий и кремний. Сведений о свойствах дефектов, в какой-то мере характерных и общих для других типов кристаллических неметаллов, так мало, что включать их в настоящую книгу представляется неуместным.

Исследования дефектов в кристаллах представляют собой один из участков передовой линии современной физики. Поэтому полученные к настоящему времени результаты вряд ли можно рассматривать как окончательные. Однако они настолько интересны, что их обсуждение может привлечь внимание читателя и способствовать новым исследованиям. А в этом и состоит, как сказано выше, единственная цель настоящей книги.

Ч а с т ь I

**ОБЩИЕ СВОЙСТВА
ДЕФЕКТОВ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
РЕШЕТКИ**

Глава 1

КРИСТАЛЛ БЕЗ ДЕФЕКТОВ

§ 1. Кристаллическая решетка

Кристаллические вещества состоят из одного или из множества кристаллов, или *зерен*, которые разделяются *межзеренными границами* (границами зерен) и ограничены снаружи поверхностью тела. Каждый отдельный кристалл можно рассматривать как трехмерное образование из тождественных *единичных (элементарных) ячеек*, каждая из которых содержит одинаковое количество атомов или ионов. Элементарные ячейки образуют периодическую *пространственную решетку*, т. е. каждая частица совмещается с идентичной ей частицей при трансляции на расстояние

$$\mathbf{r} = l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c}, \quad (1.1)$$

где $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$ — так называемые основные периоды решетки, а l , m , n — целые числа. Существуют 14 таких пространственных решеток (решеток Бравэ). По признаку распределения элементов симметрии в пространственной решетке различают 230 *пространственных групп*, которые образуют 32 *кристаллографических класса*, каждый из которых в свою очередь принадлежит к одной из семи *кристаллографических систем*: триклинной, моноклинной, ромбической (или ортогональной), тетрагональной, кубической, гексагональной и ромбоэдрической. Все кристаллы, принадлежащие к данной кристаллографической системе, обладают определенной низшей симметрией. Так, в кубической системе (три равных взаимно перпендикулярных основных периода или оси) всегда имеется 4 тройные оси (направленные по диагоналям куба), а в гексагональной системе (две одинаковые оси a под углом 120° и перпендикулярная к ним ось c другой длины) кристаллы низшей симметрии имеют одну ось шестого порядка. Комбинируя эти элементы симметрии с другими осями или плоскостями симметрии, мы получаем 32 кристаллографических класса (или *точечные группы*). Если рассматривать также комбинации осей и плоскостей, (т. е. поворотов и отражений) с трансляциями в пределах элементарной ячейки, то получится 230 пространственных групп (федоровских групп.) Изложение основ кристаллографии можно найти в учебниках (см., в частности, обзор [17]), поэтому здесь мы дальше на них не останавливаемся¹⁾.

Кубическая система содержит три типа пространственных решеток: простую кубическую, объемноцентрированную кубическую (о. ц. к.) и гранеццентрированную кубическую (г. ц. к.). Большинство металлов кристаллизуется либо в одной из двух последних решеток, либо в гексагональ-

¹⁾ На русском языке см. книгу [9].— *Прим. ред.*

ной плотно упакованной (гекс. п. у.) решетке с отношением осей c/a , близким к 1,63, соответствующим наиболее плотной упаковке шаров. Полупроводники германий и кремний, которые теперь являются также весьма важными техническими материалами, имеют так называемую структуру алмаза, характерную и для самого алмаза. Эта структура представляет собой две вставленные друг в друга г. ц. к. решетки, взаимно смещенные вдоль пространственной диагонали куба на $1/4$ ее длины. Структура алмаза является характерной упаковкой четырехвалентных атомов, ее координационное число (число ближайших соседних атомов, окружающих данный атом) равно 4.

Существует обширный класс бинарных соединений с более или менее резко выраженными гомеополлярными связями, в которых атомы двух сортов расположены правильно по узлам решетки алмаза. Эта структура носит название структуры цинковой обманки по своему прототипу ZnS . На нее близко похожа структура вюрцита (названная по другой полиморфной модификации ZnS и ZnO), которая так же относится к структуре цинковой обманки, как гексагональная плотная упаковка шаров относится к кубической плотной упаковке. Как известно, отличие между ними состоит в порядке укладки слоев $\{111\}^1$. Структура вюрцита имеет гексагональную симметрию, но всюду сохраняется тетраэдрическое расположение ближайших соседей данного атома и четверная координация. Имеется непрерывный переход между соединениями типа АВ, кристаллизующимися в двух упомянутых структурах, и соединениями АВ с более выраженной ионной связью. Типичным примером перехода от ионного к гомеополлярному кристаллу является AgJ с гексагональной решеткой вюрцита. Чем сильнее выражены ионные (электростатические) силы связи, тем резче тенденция кристаллизоваться в системе с более высоким координационным числом (но кубической). Галогениды щелочных металлов и серебра (за исключением AgJ) имеют структуру каменной соли или хлористого цезия. Первая представляет собой г. ц. к. решетку положительных ионов Na^+ , вставленную в такую же решетку из отрицательных ионов Cl^- , смещенную относительно первой на половину основного периода. При этом разноименно заряженные ионы оказываются в соседних узлах. Структура хлористого цезия состоит из двух простых кубических решеток из разноименно заряженных ионов, взаимно смещенных на половину пространственной диагонали куба. При этом отрицательный ион оказывается в центре куба, углы которого заняты положительными ионами, и наоборот.

Металлы кристаллизуются предпочтительно в плотно упакованных структурах или в о. ц. к. структуре, в которой плотность укладки атомов лишь ненамного меньше. Это объясняется особенностями химической связи в металлах, в которых межатомные взаимодействия стремятся по возможности уменьшить *объем*, независимо от координационного числа и от электростатических сил (последние вполне нейтрализуются электронным газом, окружающим каждый ион). Очевидно, существует корреляция между типом кристаллической структуры и физическими и механическими свойствами твердых тел. Это иллюстрирует табл. 1.

¹⁾ Фигурными скобками { } принято обозначать совокупность всех семейств плоскостей кристалла с данным набором индексов независимо от их знаков и чередования. Круглые скобки () обозначают определенное семейство плоскостей из этой совокупности. Например, семейства $(1\bar{1}2)$ и $(2\bar{1}\bar{1})$ в кубической решетке входят в совокупность $\{112\}$. Аналогично направления $[01\bar{1}]$ и $[101]$ принадлежат к семейству направлений $\langle 011 \rangle$. — Прим. ред.

Таблица 1

Межатомные силы, свойства кристалла и структура решетки

Тип сил связи	Координационное число	Кристаллическая структура	Твердость и пластичность	Электропроводность
Металлический	Наибольшее возможное	Плотная упаковка или близкая к ней	Пластичны, температурная зависимость слабая	Большая, убывает с ростом температуры, электронная
Ионный	Большое	Минимальные расстояния между разноименными ионами	Ограниченно пластичны, температурная зависимость слабая	Умеренная, растет с температурой, ионная
Гомеоплярный	Малое	Фиксированное число жестко ориентированных связей	Очень хрупкие, за исключением области высоких температур	Малая, сильно зависит от примесей, растет с температурой, электронная или дырочная

Большой интерес представляет вопрос, обусловлены ли различные свойства кристалла непосредственно различиями в природе сил связи или косвенно зависят от них благодаря тенденции к включению в решетку чужеродных атомов или физических дефектов, которые в свою очередь определяют данное свойство кристалла. Это один из вопросов, к которым мы будем часто возвращаться на протяжении всей книги.

§ 2. Физические свойства

В совершенном кристалле правильное периодическое расположение атомов простирается до бесконечности; таких кристаллов не существует. Во-первых, все атомы и ионы колеблются около своих положений равновесия; эти тепловые колебания представляют собой разновидность теплового движения, характерную для периодической структуры. Поскольку это движение является квантовомеханическим явлением, его энергия остается конечной даже при абсолютном нуле, когда нулевая энергия колебаний составляет $\frac{1}{2}h\nu$ на осциллирующий атом¹⁾. Обычно считается, что атомы (или ионы) движутся в почти гармоническом потенциальном поле, т. е. что энергия взаимодействия атома является в первом приближении квадратичной функцией смещения атома относительно его соседей. На основе этого предположения можно построить согласованную теорию теплоемкости и теплопроводности решетки. Однако многие явления, как, например, тепловое расширение, зависят главным образом от членов высшего порядка (ангармонических) в разложении потенциальной энергии в ряд по смещениям; эти члены приводят к смещению средних положений равновесия атомов (не зависящих от квадратичных членов).

¹⁾ Точнее, энергия колебаний равна $\frac{1}{2}h\nu$ на одну степень свободы. h —постоянная Планка, ν —частота колебаний).— *Прим. ред.*

Борн [12] указал, что ангармонические члены могут играть гораздо более важную роль, чем до сих пор считалось. Например, тепловое расширение подчиняется закону вида [14]

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{\alpha}{k} \varepsilon(T), \quad (1.2)$$

где α — коэффициент линейного расширения, $\varepsilon(T)$ — средняя энергия осциллятора, k — постоянная Больцмана. При высоких температурах $\varepsilon = kT$, так что $\delta l/l = \alpha T$, как и должно быть. Но δl становится равным межатомному расстоянию a , когда $l = na$, где $n = k/\alpha\varepsilon$. Даже при низких температурах $\varepsilon(T)$ остается конечной и в пределе $T \rightarrow 0$ равна нулевой энергии $1/2 h\nu$, причем можно положить $h\nu = k\theta$, где θ — некоторый параметр типа характеристической температуры Эйнштейна (см. § 3 настоящей главы). Поскольку эта температура порядка 100°K для всех твердых тел, легко видеть, что n порядка 1000 при 0°K .

Вблизи точки плавления n несколько меньше, но ненамного. Приведенное рассуждение справедливо только для линейных цепочек. (В двух- или трехмерных решетках трудностей не возникает, если рассматривать замкнутые в кольцо цепочки атомов.) Поэтому теряет основание первоначальное заключение Борна о том, что кристаллы с линейными размерами около тысячи межатомных расстояний не могут быть совершенными, поскольку при сложении смещений, обусловленных ангармоническими членами, набирает целое межатомное расстояние или больше. На это указал сам Борн в последующей работе, подчеркивая, что, хотя безусловно нельзя применять простую гармоническую теорию решетки к большим кристаллам без должного учета ангармоничности и поэтому основные уравнения теории следует изменить, совершенные кристаллы большого размера все же могут существовать. Причина заключается в том, что обобщенные дифференциальные уравнения более высоких порядков, заменяющие гармонические, могут иметь решения, совпадающие с гармоническим приближением. Другими словами, такое решение описывает совершенную (хотя и совершающую малые колебания) кристаллическую решетку произвольных размеров.

Решетка реальных кристаллов искажена не только тепловыми колебаниями, но и физическими дефектами. Естественна следующая классификация возможных дефектов:

1. Нуль-мерные, или точечные, дефекты: вакансии, межузельные атомы, центры окраски и сочетания этих дефектов — двойные вакансии, скопления и т. п.
2. Одномерные, или линейные, дефекты: дислокации.
3. Двумерные, или поверхностные, дефекты: границы зерен и двойников, межфазные границы, дефекты упаковки, поверхность кристалла.
4. Трехмерные, или объемные, дефекты: лакуны (пустоты), включения второй фазы и т. д.

Дефекты первых трех типов всегда присутствуют в большом количестве в металлах. Представляется чрезвычайно трудным и до сих пор не удавалось получать макроскопические образцы кристаллов, не содержащие ни дислокаций, ни точечных дефектов. В гомеополярных кристаллах было также доказано присутствие дефектов всех типов, хотя в этих веществах снизить концентрацию одно- и двумерных дефектов до очень малых значений гораздо легче, чем в металлах. Причина такого поведения не

вполне ясна. В ионных кристаллах условие нейтральности накладывает некоторые ограничения на появление дефектов определенных типов, однако и эти кристаллы содержат обычно очень много дефектов.

Появление точечных дефектов в кристаллических твердых телах вполне понятно: при введении одной вакансии или одного межузельного атома в совершенную решетку возможное число различных конфигураций атомов возрастает скачком от 1 до огромной величины, в большинстве случаев порядка 10^{23} или больше. Таким образом, введение точечных дефектов повышает энтропию, и при достаточно высокой температуре это в значительной степени компенсирует энергию образования дефектов (см. гл. 2, § 3).

Напротив, дислокации и межзеренные границы очень мало влияют на энтропию кристалла, более того, они вносят известный порядок в кристалл, а энергия их образования весьма велика. Поэтому они не могут существовать в измеримых концентрациях как термодинамически устойчивые дефекты. Вопрос об их происхождении представляет большой интерес.

Прежде чем переходить к более подробному рассмотрению этой и других проблем, мы обсудим несколько свойств совершенной решетки, которые потребуются нам в ходе дальнейшего изложения. По необходимости изложение будет очень кратким. За подробностями читатель отсылается к книге Борна и Хуан Куна [13] и к статье Лейбфрида [16].

Силы сцепления (силы связи) определяются непосредственно межатомными взаимодействиями в совершенном кристалле. В ионных кристаллах силы межатомного взаимодействия главным образом электростатические. В кристаллах соединений типа АВ заряды ионов равны $\pm ne$ и электростатическая энергия решетки на пару ионов имеет вид

$$E_i = -\frac{n^2 e^2}{a} z_i,$$

где a — расстояние между ближайшими разноименными ионами, а z_i — постоянная Маделунга, зависящая от структуры кристалла. Она порядка единицы и равна 1,762 для решетки типа CsCl, 1,747 — для решетки NaCl, 1,639 и 1,638 — для решеток типа цинковой обманки и вюрцита соответственно. Хотя по своему физическому смыслу величина z_i обозначает число соседних атомов, она гораздо меньше истинных значений координационного числа. Это связано с «дальнодействующими» электростатическими силами между соседями второго порядка и более далекими. Электростатические силы притяжения не являются единственными силами в решетке. Имеются также силы отталкивания, которые препятствуют безграничному сжатию решетки. Эти силы всегда очень резко изменяются с расстоянием между ионами, поскольку они определяются взаимодействием замкнутых электронных оболочек ионов. Взаимодействия такого типа становятся заметными лишь тогда, когда волновые функции обеих оболочек перекрываются. Поскольку радиальные части этих функций имеют экспоненциальный вид, взаимодействие возрастает очень быстро от нуля до больших значений.

Взаимодействие ионов осложняется далее конечной поляризуемостью и наличием возбужденных состояний ионов или атомов. Эти механизмы лежат в основе третьего типа взаимодействий (притяжения), а именно вандер-ваальсовского притяжения (называемого также дисперсионными силами. — *Ред.*), которое обратно пропорционально высокой степени расстояния (шестой или седьмой). Четвертым типом междоуионных сил являются

ся обменные силы; они ответственны за ковалентную связь, которая встречается в не чисто ионных кристаллах. Если атомы или ионы, образующие решетку, имеют замкнутые оболочки, как в случае ионных кристаллов, из всех четырех типов сил наиболее важными являются электростатические силы и силы отталкивания (обусловленные перекрытием ионных остовов) и они определяют структуру кристалла. Поскольку силы отталкивания уменьшаются с расстоянием быстро, а электростатические — медленно, легко понять, что образуется такая структура кристалла, в которой разномысленно заряженные ионы практически «касаются» друг друга. Это дает основание говорить о «ионных радиусах», хотя, строго говоря, эти радиусы зависят как от структуры кристалла, так и от природы иона. Если ионные радиусы обоих компонентов в бинарном кристалле почти равны, чаще образуется более плотная структура хлористого цезия с большим координационным числом (8), чем структура каменной соли (6). Однако, если радиусы различны, более вероятно встретить менее плотно упакованную структуру вроде NaCl .

В металлах и гомеополярных полупроводниках, построенных из атомов с неполностью занятыми внешними оболочками, энергия взаимодействия содержит целый ряд слагаемых. Металлы, по крайней мере одновалентные, проще всего описываются в модели квазисвободных валентных электронов, движущихся в эффективном потенциальном поле. Последнее образуется положительными ионами с заполненными внутренними электронными оболочками и обладает периодичностью кристалла. Если учесть, что распределение электронов по энергетическим уровням происходит в соответствии с принципом Паули, то эта схематическая картина приводит к известной зонной структуре энергетического спектра электронов в металле, в которой электроны проводимости занимают часть энергетических уровней так называемой полосы проводимости. Энергия, приходящаяся на элементарную ячейку решетки, содержащей один или несколько ионов с окружающими их электронными облаками, может быть приближенно представлена в виде суммы следующих слагаемых: 1) электростатической энергии системы положительных ионов и электронного газа, 2) кинетической энергии электронов, 3) энергии отталкивания внутренних электронных оболочек ионов (наиболее важное слагаемое в благородных металлах и полупроводниках), 4) энергии обменного взаимодействия ионов и 5) энергии обменного взаимодействия электронов¹⁾. Силы обменного взаимодействия ионов наиболее существенны в гомеополярных полупроводниках, а также в ферромагнетиках. Кинетическая энергия электронов проводимости в свою очередь складывается из энергии дна полосы проводимости и из фермиевской энергии электронов.

¹⁾ Следует еще раз подчеркнуть, что модель кристалла в виде совокупности ионных остовов и внешних (валентных) электронов является весьма грубой и соответствующее разделение энергии кристалла на отдельные слагаемые не отражает даже качественно ряда особенностей энергетического спектра кристалла. Кристалл представляет собой квантовомеханическую систему взаимодействующих микрочастиц (электронов и ядер), энергетические уровни и состояния движения которой могут быть найдены путем решения соответствующего уравнения Шредингера, которое содержит в качестве переменных пространственные и спиновые координаты всех частиц системы. Поскольку строгое решение этой задачи представляет непреодолимые математические трудности, развиты различные приближенные методы, основанные на более или менее грубых упрощающих предположениях. Некоторые из полученных такими методами результатов автор излагает здесь и в § 4 этой главы. За подробностями отсылаем читателя к монографиям по квантовой теории твердого тела [5, 6, 8]. Новейшие методы, развиваемые в этой области теоретической физики, изложены в книгах [10*, 11*].—Прим. ред.

Если известна потенциальная энергия частиц, составляющих кристалл, как функция координат ионов, можно вычислить упругие свойства кристалла, но только для малых деформаций (смещения ионов должны быть малыми по сравнению с параметром решетки). Различают однородные и неоднородные деформации. В первом случае, имеющем место, например, при равномерном сжатии, решетка сохраняет совершенную периодическую структуру, и напряжения и деформации не зависят от координат. Компоненты u_i смещения частицы, находившейся первоначально в точке x_j , определяются выражениями вида

$$u_i = \sum_j v_{ij} x_j \quad (i, j = 1, 2, 3),$$

где величины v_{ij} образуют симметричный тензор. Приращение энергии единицы объема, обусловленное деформацией, является функцией смещений; при равновесии выражение для плотности энергии должно иметь минимум, поэтому оно не может содержать членов, линейных по v_{ij} . Следовательно, в первом приближении плотность энергии можно записать в виде

$$w = \sum_{i,j} \sum_{k,l} C_{ijkl} v_{ij} v_{kl}, \quad (1.3)$$

где обобщенные модули упругости C_{ijkl} зависят от межатомных сил.

Величины $v_{ij} = \partial u_i / \partial x_j$ образуют 9 компонент тензора деформации, а коэффициенты C_{ijkl} являются компонентами тензора четвертого ранга, называемого тензором констант упругости. Обычно его записывают в сокращенной форме с 36 компонентами $c_{11}, c_{12}, \dots, c_{16}, \dots, c_{66}$ вместо 81. Это возможно благодаря симметрии тензора деформаций. Дифференцируя плотность энергии по деформациям, находим компоненты симметричного тензора упругих напряжений

$$t_{ij} = \frac{\partial w}{\partial v_{ij}} = \sum_{k,l} C_{ijkl} v_{kl}. \quad (1.4)$$

Эта формула выражает закон Гука для кристаллов. Линейная зависимость между напряжением и деформацией может быть также записана в форме

$$v_{ij} = \sum_{k,l} S_{ijkl} t_{kl}, \quad (1.5)$$

где величины S_{ijkl} составляют тензор обобщенных коэффициентов упругости, обратный тензору C_{ijkl} . Тензор S_{ijkl} записывается обычно также в сокращенном виде s_{ij} с 36 компонентами.

Нетрудно показать, что $c_{ij} = c_{ji}$ ($C_{ijkl} = C_{klij}$), поэтому число независимых констант упругости c_{ij} не превосходит 21. Если силы межатомного взаимодействия центральные и, кроме того, каждая частица находится в центре симметрии решетки, то выполняются так называемые соотношения Коши:

$$\begin{aligned} c_{23} &= c_{44}, & c_{31} &= c_{55}, & c_{12} &= c_{66}, \\ c_{14} &= c_{56}, & c_{25} &= c_{64}, & c_{36} &= c_{45}, \end{aligned} \quad (1.6)$$

так что число независимых констант сокращается до 15. В гексагональных кристаллах имеются только 5 независимых констант упругости.

В кубических кристаллах упругие свойства полностью описываются всего тремя независимыми константами c_{11} , c_{12} и c_{44} , так как в силу симметрии решетки

$$c_{11} = c_{22} = c_{33}, \quad c_{12} = c_{23} = c_{31} = c_{21} = c_{32} = c_{13}, \quad c_{44} = c_{55} = c_{66}.$$

Наконец, изотропные материалы характеризуются только двумя константами c_{11} и c_{44} , причем чаще используются технические константы — модуль нормальной упругости (модуль Юнга) $E = c_{11} + 2c_{44}$ и модуль сдвига $G = c_{44}$.

Соотношение Коши $c_{12} = c_{44}$ довольно хорошо выполняется для кубических кристаллов бинарных ионных соединений. Это доказывает, что центральные электростатические силы играют главную роль. В одновалентных металлах константы упругости определяются главным образом (нецентральными) кулоновскими силами¹⁾ и (центральным) взаимодействием замкнутых ионных оболочек. Поэтому соотношения Коши не выполняются. Они не выполняются также в гомеополарных кристаллах, поскольку обменные силы также не являются центральными.

В практических случаях силы связи анизотропного кристалла часто описываются с достаточной полнотой упомянутыми выше техническими характеристиками — модулем Юнга E и модулем сдвига G , которые в этом случае, конечно, зависят от направления приложенной нагрузки, и скалярной сжимаемостью κ . Для каждого кристаллического класса эти три величины можно выразить через коэффициенты упругости s_{ij} или через константы упругости c_{ij} . Для кубического кристалла, подвергнутого однородному напряжению в направлении, которое образует с кубическими осями углы с косинусами α , β , γ , имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{E} &= s_{11} - 2 \left[(s_{11} - s_{12}) - \frac{1}{2} s_{44} \right] (\alpha^2 \beta^2 + \beta^2 \gamma^2 + \gamma^2 \alpha^2), \\ \frac{1}{G} &= s_{44} + 4 \left[(s_{11} - s_{12}) - \frac{1}{2} s_{44} \right] (\alpha^2 \beta^2 + \beta^2 \gamma^2 + \gamma^2 \alpha^2), \\ \kappa &= s_{11} + 2s_{12}. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Величина $(s_{11} - s_{12}) - \frac{1}{2} s_{44}$ является мерой анизотропии кристалла; для изотропных твердых тел она равна нулю. Подробное изложение вопросов упругости кристаллов имеется в обзоре [15] (см. также [19*]. — *Ред.*)

§ 3. Колебания решетки

Кристалл представляет собой систему из N частиц, удерживаемых некоторыми силами взаимодействия и расположенных периодически в пространстве. Под действием возмущающей силы такая система совершает колебания, которые удобнее всего описывать набором $3N$ так называемых *нормальных координат* q_i , являющихся линейными комбинациями смещений всех частиц и совершающих гармонические колебания с частотами ν_i . Эти движения называются *нормальными колебаниями* решетки. Совокупность нормальных колебаний кристалла можно непосредственно сопоставить с совокупностью $3N$ независимых гармонических осцилляторов с частотами ν_i . Согласно квантовой механике, собственные значения энергии

¹⁾ Силы кулоновского взаимодействия электронов между собой и с ионными остовами являются нецентральными, поскольку заряд электронов проводимости «размазан» более или менее равномерно по объему кристалла. В энергию взаимодействия ионных остовов входят также обменные и электростатические слагаемые, которые дают нецентральные силы. — *Прим. ред.*

осциллятора равны

$$\varepsilon_{i0} = \frac{1}{2} h\nu_i, \quad \varepsilon_{i1} = \frac{3}{2} h\nu_i, \quad \varepsilon_{i2} = \frac{5}{2} h\nu_i, \quad \dots,$$

и, таким образом, статистическая сумма i -го осциллятора равна

$$Z_i = e^{-1/2 h\nu_i/kT} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu_i/kT} = \frac{e^{-1/2 h\nu_i/kT}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}}. \quad (1.8)$$

Доля свободной энергии кристалла, обусловленная этим нормальным колебанием, определяется формулой

$$F_i^{\text{кол.}} = -kT \ln Z_i,$$

или

$$F_i^{\text{кол.}} = \frac{1}{2} h\nu_i + kT \ln(1 - e^{-h\nu_i/kT}). \quad (1.9)$$

Полная свободная энергия всей решетки состоит из суммы вкладов всех нормальных колебаний и энергии W покоящейся решетки, в которой все частицы занимают положения равновесия:

$$F = W + \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i + kT \sum_i \ln(1 - e^{-h\nu_i/kT}). \quad (1.10)$$

Если рассматривать F как функцию только от T и объема решетки V , то имеют место следующие термодинамические соотношения для энергии решетки E и теплоемкости c_V :

$$E = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V,$$

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V.$$

Отсюда легко найти

$$E = W + \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i + \sum_i \frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1}, \quad (1.11)$$

$$c_V = k \sum_i \frac{(h\nu_i/kT)^2 e^{h\nu_i/kT}}{(e^{h\nu_i/kT} - 1)^2}. \quad (1.12)$$

Второе слагаемое в выражении для E представляет собой хорошо известную нулевую энергию решетки. Из (1.11) и (1.12) следует, что при высоких температурах ($kT \gg h\nu_i$) зависящая от T часть энергии равна просто kT (на каждую степень свободы), а c_V стремится к $3kN$, что выражает известный закон Дюлонга и Пти.

Для количественных расчетов необходимо знать частоты всех нормальных колебаний (или спектр колебаний.— *Ред.*). В так называемой модели Эйнштейна все частоты считаются одинаковыми. Это равносильно предположению о наборе одинаковых и независимых осцилляторов решетки. Тогда во все выражения войдет только один параметр ν_E или соответствующая величина $\theta_E = h\nu_E$, называемая *характеристической температурой Эйнштейна*. Другое более адекватное предположение ввел в динамику решетки Дебай. Он предположил, что функция распределения осцилля-

торов по частотам может быть приближенно представлена в виде

$$\begin{aligned} f(\nu) d\nu &= C\nu^2 d\nu & (\nu \leq \nu_D), \\ f(\nu) d\nu &= 0 & (\nu > \nu_D). \end{aligned} \quad (1.13)$$

Условие нормировки

$$\int_0^{\infty} f(\nu) d\nu = 3N$$

дает немедленно для константы C значение $C = 9N/\nu_D^3$. Величина ν_D называется дебаевской частотой; часто употребляется связанный с ней параметр $\theta_D = h\nu_D/k$ — температура Дебая. Очевидно, величина θ_E представляет собой некоторое среднее значение всех θ_D для различных колебаний. Поэтому для описания наблюдаемых свойств кристалла необходимо выбирать значение θ_E всегда несколько меньше, чем соответствующее значение θ_D . Обычно их отношение равно приблизительно 0,7. В табл. 2 приведены температуры Дебая для наиболее часто упоминаемых в этой книге материалов.

Таблица 2

Температура Дебая некоторых кристаллических веществ*

Вещество	θ_D , °К	Вещество	θ_D , °К
Ag	229	AgBr	144
Al	375	AgCl	183
Au	164	CaF ₂	474
Cu	343	KBr	177
Fe	355	KCl	227
K	100	KJ	115—200
Li	430	LiF	607—750
Mo	360	NaCl	281
Na	160		
Ni	413	Ge	250—400
Pt	233	Si	660
U	200	C (алмаз)	1860
W	270	ZnS	300
Zn	235		

* По данным справочника American Handbook of Physics.

В обеих моделях молярная теплоемкость является универсальной функцией для всех кристаллов, если измерять температуру в единицах θ_E или θ_D соответственно (приведенная температура T/θ_E или T/θ_D). Сравнивая экспериментальные данные по теплоемкости для различных материалов и подбирая соответственно характеристические температуры, можно проверить применимость обеих гипотез. За исключением области очень низких температур, где модель Эйнштейна неприменима, можно добиться превосходного согласия с опытом обеих моделей. С другой стороны, модель Дебая, несомненно, верна при предельно низких температурах, когда возбуждаются лишь самые низкие частоты, которые соответствуют упругим волнам очень большой длины в кристалле. В этом случае дискретность

атомной структуры кристалла становится сравнительно мало существенной и твердое тело можно рассматривать как непрерывную изотропную среду. Благодаря постоянству фазовой скорости волн функция распределения частот такого тела, очевидно, квадратичная. Из (1.12) и (1.13) легко получить, что при $T \ll \theta_D$ теплоемкость пропорциональна T^3 :

$$c_V = \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3. \quad (1.14)$$

Следовательно, при очень низких приведенных температурах T/θ_D эта формула является совершенно общей для всех кристаллов, в то время как при очень высоких температурах, как показано выше, c_V постоянна и равна $3Nk$. Модель Эйнштейна предсказывает экспоненциальный спад c_V при приближении к абсолютному нулю.

Более строгое исследование колебаний решетки приводит, конечно, к гораздо более сложным функциям распределения частот. Общим свойством всех этих распределений является квадратичный ход в области низких частот и наличие одного или нескольких довольно острых максимумов. В кристаллах, содержащих два сорта атомов, возбуждаются две области частот: узкая *оптическая* ветвь в области высоких частот и *акустическая* ветвь с параболическим ходом при низких частотах, приближающаяся другим концом к оптической ветви. При высоких температурах возбуждается узкая область оптических частот и становится применимой эйнштейновская модель, причем тем лучше, чем больше различаются массы атомов. При низких температурах модель Дебая, конечно, лучше.

В практических приложениях обычно пользуются модифицированной дебаевской моделью, в которой температура Дебая не является постоянной, а слегка зависит от температуры кристалла.

В изоляторах (т. е. чисто ионных кристаллах при низких температурах) теплопроводность осуществляется решеткой кристалла. Нагревание участка кристалла равносильно увеличению колебательной энергии этого участка. В случае независимых гармонических осцилляторов эта избыточная энергия излучается по остальной решетке в виде волн решетки, или *фононов*, со скоростью порядка скорости звука. Диссипации энергии не происходит, и поэтому теплопроводность бесконечно велика. Однако в действительности всегда существует взаимодействие между нормальными колебаниями, приводящее к затуханию. В качестве меры этого взаимодействия Дебай ввел *среднюю длину пробега* волн решетки. Она пропорциональна $1/T$ и возрастает при очень низких температурах настолько, что может превзойти размеры кристалла. Теплопроводность пропорциональна средней длине пробега и теплоемкости. Поскольку при высоких температурах последняя постоянна (и равна $3Nk$), в этой области теплопроводность пропорциональна $1/T$. При очень низких температурах теплопроводность и теплоемкость имеют одинаковый ход и пропорциональны T^3 . Более подробное обсуждение теории теплопроводности решетки завело бы нас слишком дал ко.

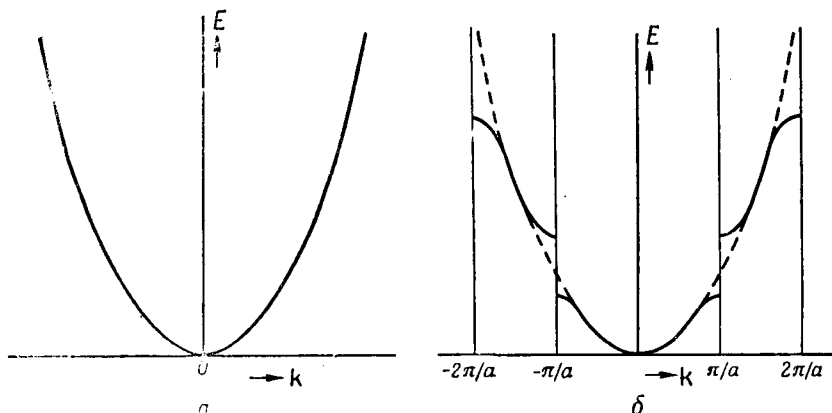
Сказанное выше неприменимо к металлам. Здесь тепло- и электропроводность, а также теплоемкость и оптические свойства при низких температурах в основном определяются электронами проводимости, вклад которых в теплоемкость пропорционален T , а не T^3 . В ионных и валентных полупроводниковых кристаллах электроны играют важную роль при повышенных температурах. Чтобы выяснить роль электронов в рассматриваемых эффектах, необходимо исследовать электронную структуру металлов и полупроводников.

§ 4. Электронная структура кристаллов

Как уже указывалось, при описании поведения электронов в кристалле их следует рассматривать как отрицательно заряженные частицы в периодическом поле ионов и других электронов (пренебрегая тепловыми колебаниями). Так же как и в большинстве квантовомеханических задач, существуют стационарные состояния, соответствующие дискретным энергетическим уровням. В то время как для изолированного атома уровни узкие, а расстояния между ними велики, уровни кристалла, содержащего много близко расположенных атомов, сливаются в квазинепрерывные группы, так называемые *энергетические полосы*. Каждая полоса содержит большое число дискретных уровней, равное числу элементарных ячеек в кристалле или кратному ему. Между энергией E и волновым вектором k электрона наблюдается не простое соотношение

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (1.15)$$

(фиг. 1, а), как в случае свободных электронов, а более сложная зависимость, которая иллюстрируется кривой на фиг. 1, б¹⁾.



Фиг. 1. а — параболическая зависимость энергии от волнового вектора для свободных электронов. Волновой вектор k связан с вектором квазимпульса электрона соотношением $p = \hbar k$. Параболическая зависимость (1.15) эквивалентна классической формуле $E_{\text{кин}} = p^2/2m$. б — энергия как функция волнового вектора для электрона в периодическом потенциальном поле. В точках кривой $k = n\pi/a$ (a — параметр решетки) возникают разрывы, соответствующие запрещенным значениям энергии и разделяющие разрешенные энергетические полосы. Внутри каждой полосы иногда с известным приближением выполняется параболическая зависимость (1.15).

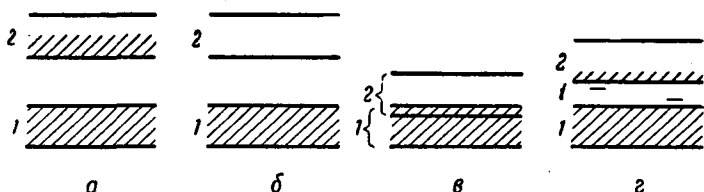
Для каждой полосы формально можно написать соотношение вида (1.15), однако при этом *эффективная масса* m зависит от k . Существование отдельных энергетических полос является прямым следствием вида волновых функций, который отражает периодичность решетки

$$\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}; \quad (1.16)$$

здесь $u_k(\mathbf{r})$ — функция с периодом решетки. Волновые функции такого вида называются *блуждающими*. Если поле кристалла лишь слабо возмущает движение электронов, то $u_k(\mathbf{r})$, а также масса m практически постоянны и мы имеем дело с почти свободными электронами с квазинепрерывным

¹⁾ Зависимость $E(k)$ называется законом дисперсии. — Прим. ред.

параболическим энергетическим спектром. Этот случай осуществляется в полосе проводимости щелочных металлов и с некоторым приближением также в благородных металлах. В другом предельном случае электроны могут быть так сильно связаны с ионами, что $u_k(r)$ заметно отличается от нуля только вблизи ионного остова. В этом случае энергетические полосы очень узкие и соответствуют дискретным квантовым состояниям атома, а m — тензор, который сильно зависит от k



Ф и г. 2. Схематическая структура энергетического спектра.

а — кубические одновалентные металлы; б — изоляторы; в — щелочноземельные металлы; г — полупроводники с примесными уровнями i . На всех схемах представлено по две полосы, обозначенные цифрами 1 и 2.

Если на электрон действует сила, например, со стороны электрического поля, то электрон ускоряется, т. е. его импульс и кинетическая энергия возрастают, для чего электрон должен переходить последовательно на более высокие энергетические уровни. Последнее возможно лишь при условии, что эти уровни свободны.

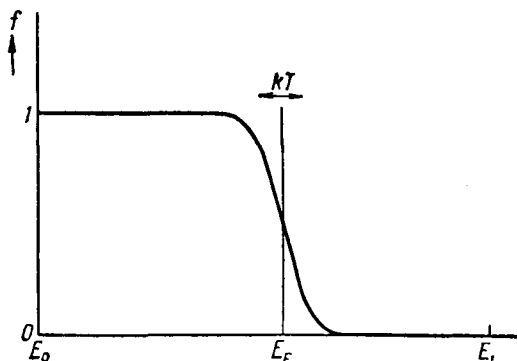
Согласно принципу Паули, в одном и том же состоянии, т. е. на одном энергетическом уровне, могут находиться не более двух электронов. В кубических одновалентных металлах полоса проводимости содержит столько уровней, сколько имеется электронов проводимости, так что полоса занята наполовину (фиг. 2, а). Поэтому ускорение электронов возможно, и, как нетрудно показать, в правильной периодической решетке электроны движутся в направлении приложенной силы без всякого сопротивления. В реальных кристаллах, структура которых менее совершенна, всегда имеется некоторое сопротивление, но тем не менее металлы всегда являются хорошими электронными проводниками. Однако в других материалах может случиться, что наивысшие занятые уровни лежат как раз у верхнего края энергетической полосы (фиг. 2, б). Тогда ускорение невозможно, за исключением случая очень сильных полей, когда электрон может перескочить в следующую незаполненную полосу. Так происходит в изоляторах и в известном смысле также в щелочноземельных металлах; однако в последнем случае более высокая полоса (p -полоса) частично перекрывается с заполненной s -полосой (фиг. 2, в). Поэтому такие металлы все же являются хорошими проводниками. Может случиться, что под действием тепловых флуктуаций электроны из заполненной полосы могут сравнительно легко переходить в следующую свободную полосу. Там они могут, конечно, ускоряться, и кристалл становится полупроводником (с собственной проводимостью). Возбужденные электроны оставляют в занятой полосе свободные уровни, которые ведут себя как положительные заряды, обычно называемые дырками, и участвуют в проводимости вполне аналогично электронам.

При введении в кристалл чужеродных атомов также могут возникать подвижные электроны или дырки независимо от температуры. Тогда говорят о полупроводниках с примесной проводимостью. Полупроводниковые свойства материала проявляются обычно тогда, когда ширина

запрещенной энергетической щели не очень велика или когда внутри этой щели имеются так называемые примесные уровни на не слишком большом расстоянии от края одной из полос (фиг. 2,г).

Понятно, что коэффициент пропорциональности между силой и ускорением носителя тока *в поле кристалла* не обязательно должен быть равен его массе, как в случае свободных носителей. Тем не менее во многих случаях, например в одновалентных металлах, это почти так. Электроны проводимости характеризуются эффективной массой, которая мало отличается от массы свободного электрона. В кристаллах с более сильной связью между электронами или дырками и решеткой и особенно в кристаллах с направленными связями (гомеополярных) «приближение эффективной массы» становится менее применимым, и для адекватного описания системы требуется строгое квантовомеханическое рассмотрение задачи, на котором мы здесь не можем останавливаться.

В металлах с частично занятыми энергетическими полосами (безразлично, простыми или сложными), равновесное распределение электронов



Ф и г. 3. Ферми-дираковская функция распределения электронов в полосе проводимости металла.

Полоса простирается от E_0 до E_1 . Вблизи границы Ферми E_F в интервале шириной порядка kT происходит резкий переход от заполненной к свободной части полосы, характеризуемых числами заполнения уровней $f=1$ и $f=0$ соответственно.

проводимости по энергетическим уровням существенно определяется *принципом Паули* (вырождение); *статистика Ферми—Дирака*, которой подчиняются электроны, приводит к тому, что ниже некоторой энергии E_F — *энергии Ферми* — все уровни заняты, а выше — все свободны. Лишь в узком интервале шириной порядка kT происходит переход от полностью занятой к совершенно пустой части энергетической полосы (фиг. 3). Электроны, занимающие уровни переходного интервала, могут ускоряться, а занимающие более низкие уровни не могут, так как для них все вышележащие уровни заняты. Поэтому в явлениях переноса заряда в металле участвует только доля kT/E_F всех электронов проводимости. Эти же электроны могут поглощать энергию при нагревании и участвовать, таким образом, в электронной теплоемкости. Обычно E_F составляет несколько электронвольт. Поскольку kT равно лишь 0,1 эв при 1000°K , в указанных явлениях могут участвовать самое большее несколько процентов всех электронов проводимости.

В гомеополярных полупроводниках, содержащих немного подвижных электронов или дырок, распределение носителей по энергиям не вырождено и подчиняется в каждой отдельной полосе (т. е. электроны в верхней,

почти свободной, а дырки в нижней, почти полностью занятой полосе) обычной статистике Больцмана.

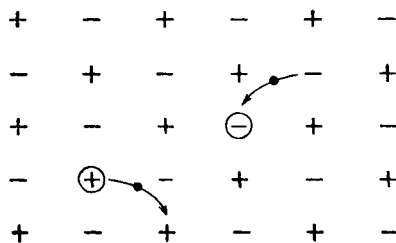
Бинарные ионные соединения содержат обычно положительные (металлические) ионы с замкнутыми оболочками, т. е. с сильно связанными электронами. Отрицательные ионы, напротив, имеют по одному или несколько слабо связанных электронов, которые могут переходить от одного отрицательного иона к другому. В совершенном ионном кристалле эти электроны как раз заполняют доверху энергетическую полосу; при этом каждый ион имеет свой нормальный заряд. Если по какой-либо причине электрон из этой полосы переходит в более высокую, то он и соответствующая дырка становятся подвижными. Движение такой дырки можно себе представить как переход электрона к однократно ионизованному «отрицательному» иону (в действительности в одновалентном соединении он нейтрален) от соседнего иона с полным отрицательным зарядом, который, потеряв электрон, становится ионизованным. Электроны же переходят от одного положительного иона к другому положительному иону (фиг. 4). По этой причине первоначально занятую полосу в таком кристалле часто называют анионной полосой (хлор, сера и т. п.). Тогда полоса проводимости называется металлической (серебро, цинк).

Выше уже говорилось об электронной теплоемкости. В ней участвуют только электроны, которые могут увеличивать свою кинетическую энергию. Вследствие этого ограничения даже в металлах электронная доля теплоемкости относительно мала, за исключением области низких температур, где решеточная теплоемкость, пропорциональная T^3 (см. § 3), убывает гораздо быстрее, чем электронная, изменяющаяся пропорционально T . В других материалах при нормальных температурах электроны дают еще меньший вклад в теплоемкость.

В большинстве материалов подвижные электроны играют важную роль в явлениях переноса; в особенности это касается металлов. Можно показать, что в совершенной периодической решетке математическое ожидание импульса $p = \hbar k$ электрона в кристалле, находящегося под действием силы F , изменяется согласно уравнению

$$\frac{d}{dt}(\hbar k) = F, \quad (1.17)$$

в точности так же, как импульс в классической механике. Если нет возмущений, то электрон ускоряется. Однако электрон взаимодействует с тепловыми колебаниями решетки (фононами): при столкновениях электронов с решеткой возбуждаются колебания решетки. При этом энергия и импульс электронно-фононной системы в целом сохраняются. Энергия фонона с данным импульсом мала по сравнению с энергией электрона с таким же импульсом. Поэтому при каждом столкновении электрон теряет мало энер-



Фиг. 4. Движение электронов и дырок в ионном соединении.

Положительные и отрицательные ионы обозначены соответственно через «+» и «-». Те же значки в кружках соответствуют положительному иону, захватившему электрон, и однократно ионизованному отрицательному иону. Электрон (обозначенный точкой) мигрирует по решетке, переходя (в направлении стрелки) к другому положительному иону. Однократно ионизованный отрицательный ион можно рассматривать как местоположение дырки, которая мигрирует к соседнему отрицательному иону, когда электрон от последнего переходит к первому иону.

гии, но направление его движения изменяется сильно. Благодаря такому взаимодействию электронов с фононами устанавливается подвижное равновесие, которому соответствует постоянная плотность тока конечной величины. Иными словами, тепловые колебания вызывают конечное электросопротивление, называемое температурной частью сопротивления. Во многих случаях роль столкновений в установлении подвижного равновесия можно приближенно описать в предположении, что существует *время релаксации* τ_e , которое представляет собой среднее время между двумя последовательными столкновениями, испытываемыми одним и тем же электроном. Оно входит в выражение для электропроводности

$$\sigma = \frac{ne\tau_e}{c}, \quad (1.18)$$

где n — число электронов проводимости в единице объема¹⁾. Повышение температуры практически не изменяет n , но приводит к уменьшению τ_e и σ .

В случае полупроводников рассуждения в принципе остаются теми же, с той лишь разницей, что статистика носителей тока здесь другая. Формально можно написать

$$\sigma = ne\mu,$$

но *подвижность* μ , которую при описании неметаллов по установившейся традиции вводят вместо τ_e/c , обычно зависит сложным образом от температуры, содержания примесей и т. д. Так же ведет себя число n . В термически активированных (собственных) полупроводниках n , несомненно, растет с температурой, а изменения μ зависят от структуры энергетических полос. Однако, как правило, проводимость полупроводников возрастает с температурой.

Аналогичные рассуждения справедливы для электронной теплопроводности. В этом случае также можно часто ввести время релаксации, которое может, однако, несколько отличаться от времени релаксации для электропроводности. Часто вместо времени релаксации или наряду с ним вводят представление о *средней длине свободного пробега* электронов. В простейшем случае она связана с τ_e соотношением

$$l = v\tau_e,$$

где v — скорость *дрейфа* электронов (термическая). Подробное рассмотрение этих вопросов дано в обзоре [18].

Ясно, что электронные свойства твердых тел в значительной степени определяются нарушениями периодической структуры кристалла, называемыми как колебаниями решетки, так и более локализованными дефектами. То же самое относится к свойствам решетки в целом. Поэтому в следующих главах мы переходим к подробному рассмотрению этих дефектов.

¹⁾ Обозначенная автором через c величина равна m/e . Обычно формулу (1.18) записывают в виде $\sigma = ne^2\tau_e/m$, где m — эффективная масса. — Прим. ред.

Глава 2

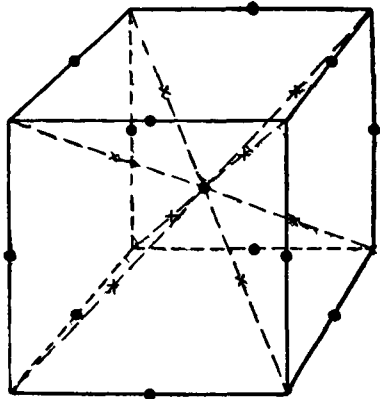
ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

§ 1. Геометрические соображения

Наиболее распространенным типом дефектов в кристалле является узел решетки, в котором отсутствует атом или ион. Такой дефект называется *вакансией*. В металле удаление иона по необходимости приводит к удалению электрона, так как кристалл в целом должен оставаться нейтральным. Это условие нейтральности весьма жесткое и поэтому строго выполняется (за немногими исключениями; см. ниже). В чисто ионных кристаллах условие нейтральности в отсутствие дефектов других типов требует равного количества анионных и катионных вакансий; такая пара вакансий разных знаков получила даже особое название *дефекта Шоттки*. Однако часто равенство разноименных зарядов обеспечивается в значительной мере присутствием дефектов других типов, например двухвалентных примесных ионов в материале, содержащем нормально одновалентные ионы. В валентных кристаллах нейтральность соблюдается за счет электронов (дырок) и примесных атомов. В дальнейшем мы всегда будем предполагать, что кристалл нейтральный.

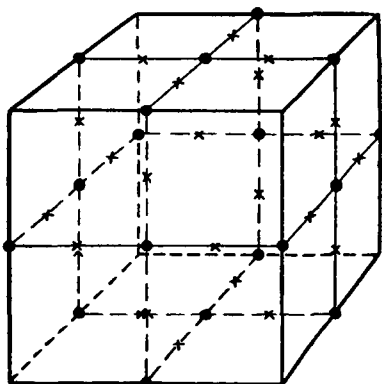
Дефектом, в известном смысле противоположным вакансии, является *межузельный атом* (внедренный атом). Такой дефект возникает при смещении атома или иона в положение, которое не является узлом решетки. Чтобы обеспечить нейтральность решетки, и здесь требуется добавочный электрон, вакансия на месте иона того же знака или примесный ион. В то время как вакансии в принципе могут встречаться в любых структурах, межузельные атомы возникают легче в кристаллах, содержащих большие межатомные промежутки, чем в плотно упакованных, где для них, попросту говоря, нет места. Примером кристаллов первого типа являются решетки алмаза и каменной соли, а кристаллов второго типа — металлы с плотной упаковкой. Поэтому маловероятно встретить при обычных условиях межузельные атомы в гранецентрированных кубических (г. ц. к.) металлах. Это подтверждается на опыте. Единственным типом межузельных атомов, которые встречаются при нормальной температуре в заметных количествах в хорошо отожженных металлах (за исключением, возможно, щелочных), являются малые примесные атомы, вроде протсенов или атомов бора, углерода и азота. В г. ц. к. решетках они занимают весьма тесные тетраэдрические межузлия типа $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ или несколько более просторные октаэдрические межузлия типа $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ (фиг. 5). В объемноцентрированной кубической (о. ц. к.) решетке имеются межуз-

лия с тетраэдрической симметрией типа $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0\right)$, а также несколько менее просторные межузлия типа $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$ и эквивалентные им межузлия типа $\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$ (фиг. 6). В среднем межузлия в о. ц. к.



Ф и г. 5. Расположение межузлий в гранецентрированной кубической решетке.

Тетраэдрические межузлия обозначены крестиками, октаэдрические — жирными точками.

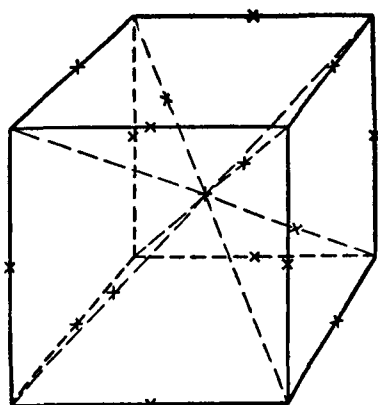


Ф и г. 6. Расположение межузлий в объемноцентрированной кубической решетке.

«Просторные» межузлия отмечены крестиками; «тесные» — жирными точками.

решетке относительно менее просторны, чем в плотно упакованной кубической решетке с тем же параметром, однако первая решетка содержит значительно больше таких межузлий (9 на атом), чем вторая (3 на атом).

Если рассматривать с чисто геометрической точки зрения решетку алмаза, то в ней занято только $\frac{2}{3}$ нормальных узлов решетки (фиг. 7).



Ф и г. 7. Расположение межузлий в решетке алмаза.

Обозначения те же, что на фиг. 5.

Поэтому в принципе на каждую пару нормальных атомов можно ввести один межузельный (в тетраэдрическом положении), не нарушая геометрии решетки. Эти вакантные межузлия соответствуют межузлиям обоих типов в г. ц. к. решетке, но здесь все они имеют тетраэдрическое окружение. Аналогичное положение имеет место в структурах вюрцита, цинковой обманки и близких к ним (хотя их симметрия ниже). Конечно, специфика межатомных связей препятствует появлению такого большого числа межузельных атомов, но вполне возможно, что временно многие межузлия занимают атомы решетки.

Ионные решетки занимают промежуточное положение в смысле возможностей для размещения межузельных атомов.

Хотя геометрия решетки обычно оставляет для них некоторое пространство, ионы решетки часто так сильно различаются по объему, что упаковка получается весьма плотной. Поэтому вероятность появления

межузельных атомов в заметных количествах сильно изменяется от одного вещества к другому.

Эти геометрические соображения могут рассматриваться, конечно, только как грубое приближение. Их следует заменить количественными энергетическими оценками, если требуется получить численные значения ожидаемых концентраций дефектов.

Прежде всего следует рассмотреть в приближении сплошной среды упругие напряжения и деформации, возникающие в материале при образовании полости или при внедрении постороннего вещества. Обычно эти упругие искажения обуславливают небольшую долю энергии образования точечного дефекта. Подробное рассмотрение вопроса об упругих напряжениях вокруг дефектов приведено в гл. 4. Значительно больше энергия, связанная с нарушением периодичности атомной структуры кристалла и с нарушением сил связи, действующих между частицами. Эта «химическая» доля энергии рассматривается в следующем параграфе. Если энергия образования точечных дефектов известна, то их термодинамически равновесная концентрация в кристалле легко определяется известными методами статистической механики.

§ 2. Энергия образования точечных дефектов в кристаллах

1. Простые дефекты

Рассмотрим гомеополярный кристалл, из объема которого удален атом и перенесен на поверхность, или аналогичный перенос иона из металлического кристалла или пары разноименных ионов из ионного кристалла. Изменение энергии решетки при образовании внутри кристалла такого дефекта определяется различными факторами, перечисленными в гл. 1. Обычно эта энергия составляет примерно 10 эв в обыкновенных ионных кристаллах и от одного до нескольких электронвольт на ион в металлах и полупроводниках. Такую энергию необходимо затратить, чтобы удалить ион с его электроном или пару ионов и перенести их на поверхность. Однако вокруг образовавшегося дефекта произойдет некоторая релаксация решетки, и в результате часть затраченной энергии освободится.

Однако в случае вакансии доля энергии, обусловленная чисто упругой релаксацией, почти всегда очень мала. Упругие деформации можно вычислить, рассматривая вакансию в первом приближении как полость в непрерывной среде (см. гл. 4). Они оказываются пропорциональными $1/R^3$, где R — расстояние от вакансии. Поэтому заметные смещения испытывают только ближайшие соседние атомы. Поскольку междионные силы также быстро спадают с расстоянием, то при малой упругой релаксации изменение энергии решетки также мало. Можно показать, что ни в одном из кристаллов, которые мы будем рассматривать, смещения ионов вблизи вакансии не превосходят нескольких процентов межатомного расстояния. Ионы могут смещаться наружу или в сторону вакансии в зависимости от относительного изменения с расстоянием величины сил отталкивания и притяжения. Если атомы или ионы можно рассматривать как соприкасающиеся твердые шары (что в известной мере допустимо в случае благородных металлов), то средние смещения очень малы и направлены в сторону вакансии; в материалах, в которых ионы удерживаются в своих положениях электростатическими силами (например, в чисто ионных кри-

сталлах), средние смещения направлены обычно радиально наружу. В обоих случаях упругая доля энергии образования дефекта, как правило, не превосходит нескольких десятых электронвольта.

С межузельным атомом положение иное. По чисто геометрическим причинам искажение решетки при внедрении атома, вообще говоря, велико. Смещения окружающих ионов могут достигать 20% от постоянной решетки, а соответствующая энергия деформации — нескольких электронвольт.

Другая очень существенная часть энергии как вакансий, так и межузельных атомов связана с перераспределением заряда вокруг дефекта. В ионных кристаллах решетка вокруг каждой вакансии поляризуется: ближайшие соседи (все одного знака) смещаются на большее расстояние, чем соседи второго порядка (противоположного знака по отношению к первым), которые могут смещаться даже в противоположную сторону. За счет этой разницы смещений вблизи дефекта возникает электрическое поле. Поэтому энергия образования дефекта *уменьшается* на величину $e\Phi$, где e — абсолютное значение заряда удаленного иона, а Φ — потенциал возникшего поля. Аналогичные соображения справедливы в случае межузельного атома. В металле положение гораздо сложнее, так как здесь приходится учитывать взаимодействие дефекта со всем электронным газом. В качестве иллюстрации рассмотрим очень кратко один из последних теоретических расчетов энергии вакансии в одновалентном металле [3]¹⁾.

Во-первых, вычисляется изменение энергии электронного газа при удалении одного положительного иона вместе с его электроном. Вакансия ведет себя как (экранированный) отрицательный заряд²⁾, от которого отталкиваются электроны проводимости. Соответствующее возрастание энергии непосредственно связано с изменением фермиевской энергии электронов. Во-вторых, рассматривается, как влияет на электронный газ изменение плотности кристалла, обусловленное удалением одного иона. Легко показать, что оно приводит к понижению кинетической энергии электронов на величину $\frac{2}{5}$ энергии Ферми. В-третьих, учитывается взаимное отталкивание ионов. Эту долю энергии мы выше назвали упругой. Она большого значения не имеет, особенно в случае щелочных металлов, где отталкивание ионов можно не учитывать. В благородных металлах она дает некоторый вклад, поскольку отталкивание замкнутых оболочек здесь сказывается. В случае вакансий вклад этот отрицательный и по величине никогда не превосходит нескольких десятых электронвольта. Однако для межузельного атома в меди он может составлять свыше 1 эв. Величину этой доли энергии удастся оценить лишь с трудом, и это является одной из причин, почему энергия образования межузельных атомов в большинстве кристаллов известна с очень малой точностью.

Для полупроводников нет надежных теоретических оценок энергии образования точечных дефектов. Здесь решающую роль играет энергия, приходящаяся на одну валентную связь, которая в настоящее время сколько-нибудь точно не известна. Оценивать ее по энергии сублимации,

¹⁾ Более полный обзор и библиография применяемых при таких расчетах методов приведены в недавней работе [16*], в которой вычисляется энергия межузельного атома и вакансии в меди. — *Прим. ред.*

²⁾ Удаление положительного иона равносильно внесению точечного отрицательного заряда. Удаление из всего электронного газа одного электрона равносильно понижению плотности газа. В результате отталкивания электронов от вакансии их равномерное распределение по объему кристалла нарушается, однако не настолько, чтобы полностью компенсировать недостающий положительный заряд удаленного иона. — *Прим. ред.*

принимая известное для других твердых тел отношение энергии дефекта к энергии сублимации, недопустимо. Только в ионных кристаллах существует некоторая корреляция между энергией дефекта и энергией сублимации; в металлах для сравнения следовало бы брать энергию Ферми. Полупроводники представляют, вероятно, промежуточный случай. Экспериментальное определение энергии образования точечных дефектов основано на наблюдениях различных физических явлений, рассмотренных в последних главах этой книги, например самодиффузии, внутреннего трения и электросопротивления. Обсуждение этих опытов мы откладываем до соответствующих глав.

2. Комплексы точечных дефектов

Точечные дефекты в кристаллах могут объединяться в пары или более крупные комплексы благодаря взаимодействию их эффективных зарядов или потому, что этому благоприятствуют упругие деформации. В большинстве металлов электростатическое взаимодействие несущественно, поскольку заряды сильно экранируются электронным газом и потенциалы взаимодействия спадают экспоненциально с расстоянием, причем средний радиус действия сил меньше межатомного расстояния. Чисто упругая часть энергии взаимодействия также мала. Существенно лишь, что для удаления соседнего с вакансией иона требуется меньшая энергия, чем для иона с нормальным окружением. Разница составляет $1/p$ энергии связи на ион, где p — число ближайших соседей. Следовательно, для диссоциации двойной вакансии на две изолированные вакансии требуется положительная энергия. Теоретическая оценка этой энергии диссоциации дает для меди около $0,3$ эв, хотя новые экспериментальные данные дают значительно меньшее значение [13], полученное, правда, на основе несколько сомнительной интерпретации опытов. Эффективный радиус сил взаимодействия между дефектами мал; даже взаимодействие межузельных атомов с вакансиями проявляется (в металлах), по-видимому, лишь на очень малых расстояниях. Мы вернемся к этому вопросу в гл. 15.

В ионных кристаллах нет экранирования эффективных зарядов, и пары разноименных вакансий легко объединяются в нейтральные дефекты, которые называются также парными вакансиями. Для NaCl давно было найдено теоретически, что энергия диссоциации составляет примерно $0,9$ эв [8], но, возможно, это значение завышено. О взаимодействии межузельных атомов с вакансиями и между собой, которое, несомненно, существует в кристаллах с заметной ионной связью, в настоящее время мало количественных данных. Большое значение имеет взаимодействие точечных дефектов с примесными ионами (см. гл. 24). В полупроводниках германии и кремнии двойные вакансии являются, по-видимому, обычным явлением, по крайней мере в деформированных кристаллах. Энергия связи в германии составляет, вероятно, около $1,3$ эв [7]¹).

Многочисленные подробности о свойствах точечных дефектов читатель найдет в статье Зегера [11]²).

Панет указал, что по крайней мере в щелочных металлах с объемно-центрированной кубической решеткой внедренный атом может находиться в конфигурации, называемой *краудионом* (сгущением). При этом в направлении $\langle 110 \rangle$ на длине в несколько (около пяти) межатомных расстояний

¹) См. также работу [17*].— *Прим. ред.*

²) Обращаем внимание читателя на статьи в сборнике [18*] и на сводку экспериментальных значений энергий точечных дефектов в Cu, Ag, Au [19*].— *Прим. ред.*

имеется один лишний атом. Таким образом, краудион можно рассматривать как внедренный атом, «размазанный» вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Предполагается, что краудион обладает меньшей энергией, чем локализованный межузельный атом. С другой стороны, его подвижность строго ограничена направлением его оси. Краудион меньше влияет на физические свойства (электросопротивление), чем межузельный атом, поскольку напряжения вокруг него меньше. Расчет энергии краудиона в направлении $\langle 110 \rangle$ в границирированной кубической решетке меди дал значение на 25% больше, чем энергия межузельного атома [14], что противоречит исходному предположению, касающемуся, правда, металла с о. ц. к. решеткой. Тем не менее краудионы могут возникать при особых условиях, например при облучении быстрыми частицами, когда атомы выбиваются в межузлия с передачей большого импульса. Мы вернемся к этим вопросам в гл. 14 и 16.

Объединение более двух дефектов в комплекс представляет весьма интересную задачу, но она настолько сложна, что численные расчеты возможны только с применением электронных вычислительных машин, если принять определенные приближенные выражения для межатомных сил. Исследуя плоские конфигурации из трех вакансий в г. ц. к. решетке, Виньярд и Динс [15] нашли, что они неустойчивы. Оказалось, что выгоднее образоваться комплексу из *четырех вакансий*, образующих тетраэдр, в центре которого размещается межузельный атом (что эквивалентно *тройной вакансии*). В принятом авторами приближении энергия связи такого дефекта в меди составляет не менее 2,9 эв. Неустойчивая плоская тройная вакансия легко перестраивается в такой тетраэдрический комплекс; выигрыш свободной энергии при небольшом перемещении атома из вершины тетраэдра в его центр составляет 2,3 эв, т. е. значительную долю энергии связи. Большая энергия связи означает, что в термическом равновесии практически все вакансии должны объединяться в тетраэдрические комплексы. Однако точность численного расчета недостаточна, чтобы считать это заключение достоверным.

Для перемещения такого комплекса центральный атом должен возвратиться в свое исходное положение в узле решетки, а на освободившееся место должен переместиться другой атом. Тогда весь тетраэдр сместится на одно межатомное расстояние. Вследствие наличия первого процесса энергия миграции оказывается очень большой (для меди 1,9 эв), и, следовательно, такие комплексы практически неподвижны.

Таким путем легко подвижные *двойные вакансии* закрепляются при встрече с третьей вакансией, с которой они могут образовать тетраэдрический комплекс. При высоких температурах эти комплексы в принципе могут служить зародышами для более крупных *лакун*.

Количественных расчетов условий равновесия скопления из двух или более межузельных атомов не существует. Из опытов по низкотемпературному отжигу облученных электронами металлов Корбетт и Уокер заключают о существовании *пар межузельных атомов*, устойчивых по крайней мере при очень низких температурах (см. гл. 15) [1]. С комплексами из *межузельного атома и вакансии* положение аналогичное: имеются некоторые экспериментальные указания на их существование, но расчеты энергии взаимодействия существуют лишь скудные и неточные. Хантингтон рассмотрел различные конфигурации вакансии и межузельного атома в г. ц. к. решетке. Если обозначить различные возможные относительные положения вакансии и межузельного атома их взаимным расстоянием, зная за единицу длины половину постоянной решетки, эти расположения

изобразятся квадратными корнями из нечетных чисел (на что указал впервые Кёлер), кроме 7. Хантингтон показал, что положения « $\sqrt{1}$ » и « $\sqrt{5}$ » неустойчивы, а положение « $\sqrt{3}$ » вполне может быть устойчивым (прямая, соединяющая дефекты, направлена вдоль оси $\langle 111 \rangle$)¹⁾.

§ 3. Точечные дефекты в термодинамическом равновесии

Точечные дефекты значительно повышают конфигурационную энтропию кристалла; поэтому, хотя их образование и требует подвода большого количества энергии, при повышенных температурах *свободная энергия* кристалла может понижаться. Вычислим это изменение свободной энергии для случая не взаимодействующих дефектов с энергией образования E , учитывая только конфигурационную энтропию. Из кристалла, содержащего N узлов, можно удалить n ионов $N!/(N-n)!n!$ различными способами. Поэтому приращение конфигурационной энтропии равно

$$\Delta S = k \ln \frac{N!}{(N-n)! n!}. \quad (2.1)$$

В металлах и гомеоплярных кристаллах эта формула применима к образованию как вакансий, так и межузельных атомов; напротив, в ионных кристаллах вследствие условия нейтральности вакансии должны возникать либо в виде пар вакансий противоположного знака (так называемые *дефекты Шоттки*), либо одновременно с равным числом межузельных ионов того же сорта (такие сочетания называются *дефектами Френкеля*). Когда эти пары связаны, т. е. партнеры составляют единое образование, то формула (2.1) может применяться без изменений (с точностью до численного множителя порядка единицы, учитывающего некоторую свободу ориентации пары), если под N понимать число *пар* ионов (противоположных знаков), а под n — число связанных дефектов Шоттки или Френкеля. В случае *свободных* пар дефектов, партнеры которых независимы, вывод должен быть несколько изменен. Пусть N обозначает по-прежнему число узлов, в которых могут находиться вакансии одного типа, а N' — число узлов, в которых могут находиться вакансии другого типа (дефекты Шоттки) или межузельные ионы (дефекты Френкеля). Тогда n пар дефектов можно разместить

$$\frac{N!}{(N-n)! n!} \frac{N'!}{(N'-n)! n!}$$

способами. Помимо (2.1), появляется вторая добавка к энтропии

$$\Delta' S = k \ln \frac{N'!}{(N'-n)! n!}. \quad (2.1a)$$

Увеличение внутренней энергии равно nE , где E обозначает либо энергию одной вакансии или одного межузельного атома в металле, либо энергию пары вакансий или пары вакансия — межузельный ион в ионном кристалле. Изменение свободной энергии в первом случае и при связан-

¹⁾ Расчеты Хантингтона не опубликованы. Если расстояние между вакансией и межузельным атомом слишком мало (положения «1»), они самопроизвольно рекомбинируют. Если оно слишком велико (положения «5» и «7»), тепловое движение разрушает связь. По этой причине положение «7» и более далекие, по-видимому, сразу были исключены из расчетов. — *Прим. ред.*

ных дефектах во втором случае равно

$$\Delta F = nE - T\Delta S. \quad (2.2)$$

Если же во втором случае дефекты свободны, то

$$\Delta F = nE - T\Delta S - T\Delta'S. \quad (2.2a)$$

Подставляя (2.1) или (2.1a) и минимизируя ΔF по n с применением формулы Стирлинга для факториала большого числа, легко найти термодинамически равновесное число вакансий или межузельных атомов в металле или связанных дефектов в полярном кристалле:

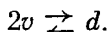
$$n_{\text{равн.}} = Ne^{-E/kT}. \quad (2.3)$$

Для пар свободных дефектов соответствующее выражение имеет вид

$$n_{\text{равн.}} = \sqrt{NN'} e^{-E/2kT}. \quad (2.3a)$$

При выводе этих формул предполагалось, что $n \ll N$ или $n \ll N'$.

Равновесные концентрации сложных дефектов более общего вида, чем дефекты Шоттки и Френкеля, например двойных вакансий в металлах, можно получить непосредственно из приведенных выражений, если известна энергия связи дефектов. Рассмотрим упомянутый пример двойных вакансий в металле. Обозначим через U энергию связи, т. е. уменьшение энергии кристалла, связанной с присутствием двух не взаимодействующих изолированных вакансий, при их соединении согласно реакции



Тогда равновесная концентрация c_d двойных вакансий связана с концентрацией c_v одиночных вакансий соотношением

$$c_d = \alpha c_v^2 e^{U/kT}, \quad (2.4)$$

где α — численный ориентационный коэффициент.

Отсюда следует, что равновесное число двойных вакансий равно

$$m_{\text{равн.}} = \alpha n_{\text{равн.}}^2 e^{U/kT} = \alpha N^2 e^{-(2E-U)/kT}, \quad (2.5)$$

где α учитывает, что двойная вакансия может принимать различные ориентации в пространстве. Для г. ц. к. и гексагональных плотно упакованных (гекс. п. у.) кристаллов $\alpha=6$, для о. ц. к. кристаллов $\alpha=4$, для решетки NaCl $\alpha=6$, а для решетки CsCl $\alpha=8$. Если в ионных кристаллах дефекты образуют комплексы с примесными ионами, то число сложных дефектов, конечно, уже не определяется одними термодинамическими соображениями, изложенными выше, а в первую очередь числом имеющихся примесных ионов.

Приведенные выводы равновесных концентраций точечных дефектов основаны на предположении, что присутствие дефектов изменяет энтропию кристалла лишь постольку, поскольку возрастает число возможных способов их размещения по узлам решетки (энтропия смещения). Однако вблизи точечных дефектов слегка изменяются частоты собственных колебаний атомов или ионов¹⁾. Далее, при нагревании кристалла последний расширяется и соответственно изменяется энергия активации образования дефектов. Эта энергия может зависеть от температуры и иным путем [5].

¹⁾ При известных условиях возникают также новые собственные частоты, см. [20*]. — Прим. ред.

В эйнштейновской модели решетки все частицы колеблются с одинаковой частотой ν_E , и, как можно найти в учебниках, энтропия кристалла, связанная с колебаниями (колебательная энтропия), приближенно определяется формулой

$$S_{\text{кол.}} = 3Nk \ln \frac{h\nu_E}{kT},$$

где N — число атомов или ионов.

Предположим, что вследствие появления вакансии x соседних атомов изменяют свою частоту на ν' . Это относится только к колебаниям вдоль направления, соединяющего атом с вакансией, так что изменению частоты соответствует изменение энтропии

$$\Delta S_{\text{кол.}} = xk \ln \frac{\nu'}{\nu_E}. \quad (2.6)$$

Этим членом следует дополнить правую часть формул (2.1) и (2.1а), вследствие чего в формулах (2.3)—(2.5) появится предэкспоненциальный множитель γ порядка $(\nu'/\nu_E)^x$.

Учет теплового расширения вносит другой предэкспоненциальный множитель, в общем случае зависящий от температуры, который мы обозначим через B , следуя Мотту и Герни [8]. Виньярд и Динс [15] и Хавен и ван Сантен [6] отметили, что, если вычислять изменения колебательной энтропии кристалла строго в рамках теории решетки Борна — Кармана, то влияние расширения решетки и температурной зависимости энергии образования дефектов учитывается автоматически. Тогда множитель B точно равен единице.

В большинстве кристаллов x равно по меньшей мере 6 или 8. В ионных кристаллах изменение частоты колебаний может быть очень большим (частота может увеличиться вдвое), так как вблизи дефекта электростатические силы связи сильно возмущаются. По оценке [8] предэкспоненциальный множитель γ для пар дефектов Шоттки в щелочногалогенидных кристаллах лежит между 10 и 10^4 . Если вакансии и межузельные атомы образуются одновременно (дефекты Френкеля), этот множитель на несколько порядков величины меньше, поскольку изменения частоты колебаний ионов около межузельного атома и около вакансии происходят в противоположные стороны. В металлах и, вероятно, также в гомеополярных кристаллах изменения колебательных частот при введении дефекта очень малы, порядка нескольких процентов, особенно в случае вакансий, вызывающих лишь малые упругие деформации. Поэтому величина γ порядка единицы для вакансий и не более 10 для межузельных атомов в одновалентном металле. Поскольку обычно межузельные атомы как термические дефекты большой роли не играют, в случае благородных металлов можно практически вообще не учитывать энтропийный множитель γ .

При повышении температуры кристалла термодинамически равновесные концентрации вакансий и межузельных атомов возрастают. Следовательно, имеются некоторые *источники* точечных дефектов. Наоборот, при понижении температуры часть дефектов исчезает на *стоках*. Природа этих источников и стоков выяснена лишь недавно. По-видимому, при этом играют важную роль другие дефекты решетки, а именно дислокации. Мы вернемся к этому вопросу в следующей главе.

§ 4. Образование неравновесных концентраций вакансий и межузельных атомов

Хотя термодинамически равновесные концентрации точечных дефектов могут достигать заметных значений только при температурах, близких к точке плавления, на практике при низких и умеренных температурах часто встречаются концентрации на много порядков выше соответствующих равновесных значений. Эти избыточные концентрации вызваны различными причинами.

1. Влияние примесей

Даже наиболее тщательно приготовленные кристаллы каменной соли обычно содержат от 0,01 до 0,1% ионов Ca^{++} , которые легко соединяются с вакансиями положительных ионов (энергия связи равна 0,3 эв) [2]. Поэтому неудивительно, что при умеренных температурах число наличных вакансий в таких кристаллах определяется не термодинамически равновесным значением, а концентрацией ионов Ca. Следует ожидать, что при комнатной температуре около 10% этих ионов связаны с вакансиями [12].

В неионных кристаллах также можно ожидать некоторого сродства примесных атомов к точечным дефектам; это подтверждают, например, наблюдения над влиянием вакансий на диффузионные свойства примесей (см. гл. 18). В соединениях нестехиометрического состава, как ионных, так и других, точечные дефекты представляют собой обычное явление (см. гл. 25).

2. Влияние физических воздействий

Большое количество точечных дефектов можно ввести в твердое тело при пластической деформации и при облучении быстрыми частицами. Неравновесные концентрации дефектов можно также заморозить путем быстрой закалки от высокой температуры. Количественные оценки степени замораживания при закалке проводились для вакансий в благородных металлах [13]¹⁾. В этих металлах энергия активации образования других дефектов, кроме вакансий, относительно велика, поэтому в термодинамическом равновесии они не встречаются в заметных количествах. Закалка эффективна лишь при условии, что скорость закалки достаточно велика, чтобы не успевало установиться временное равновесие при промежуточных температурах во время охлаждения. Скорость установления нового равновесного состояния при изменении температуры определяется диффузионной подвижностью при этой температуре. Мы вернемся к этому вопросу в гл. 14.

Влияние наклепа мы в этой главе не затрагиваем, поскольку оно подробно рассматривается в гл. 7, 14 и 15.

Быстрая частица, попадающая в кристалл, тормозится за счет упругих и неупругих столкновений с частицами кристалла²⁾. Частица с массой M и кинетической энергией T теряет при упругом столкновении

¹⁾ См. также новые работы [21*, 22*]. — *Прим. ред.*

²⁾ Упругим называется столкновение, при котором внутреннее состояние взаимодействующих частиц не изменяется. Подробнее радиационные дефекты в твердых телах рассмотрены в гл. 14 и в указанной там литературе. — *Прим. ред.*

с частицей кристалла с массой m кинетическую энергию

$$\Delta T = - \frac{4Mm}{(M+m)^2} T \sin^2 \frac{\xi}{2}, \quad (2.7)$$

где ξ — угол отклонения (в системе центра масс). Число столкновений на единицу длины пути, или *эффективное сечение столкновения* также зависит от T и, разумеется, от природы частицы и кристалла. При умеренных значениях кинетической энергии и массы частиц переданная энергия вполне может быть достаточной, чтобы выбить частицу кристалла из ее узла. При этом образуется вакансия и межузельный атом, т. е. дефект Френкеля. Обычно $M \ll m$, так что

$$\Delta T \approx - \frac{M}{m} T. \quad (2.8)$$

Поэтому для получения большого числа дефектов выгодно использовать облучение тяжелыми частицами, которые при каждом столкновении передают большую энергию. Облучение электронами, очевидно, мало эффективно, так как даже электрон с большой энергией имеет относительно малый импульс.

Другим важным фактором, определяющим действие излучения на кристалл, является *заряд* падающих частиц. Для незаряженных частиц (нейтронов) сечение столкновения гораздо меньше, чем для заряженных, но первые создают гораздо больше выбитых атомов. Эта разница обусловлена в значительной мере тем обстоятельством, что заряженные частицы легко *ионизуют* ионы или атомы кристалла и теряют при этом большую долю своей энергии, не выбивая атомов из узлов. По этой причине, а также в силу более тонких особенностей, на которых мы здесь не останавливаемся, наличие заряда увеличивает вероятность неупругих столкновений. Заряженные частицы средних энергий не проникают глубоко в материал.

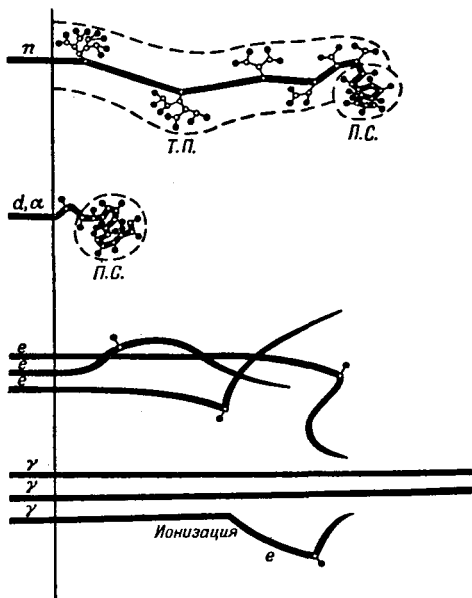
Как видно из (2.7), для получения структурных дефектов выгодно облучать материал ядрами тяжелых атомов. Это возможно, если материал расщепляющийся. Тогда внутри тела могут образоваться тяжелые осколки деления (например, под действием нейтронного облучения) с очень большой кинетической энергией.

Для получения дефектов Френкеля в нерасщепляющихся материалах наиболее эффективным средством остается нейтронное облучение. Таким путем можно получить практически однородное распределение дефектов в не слишком толстых образцах. Практически однородное распределение дефектов, правда только в тонких образцах, можно получить также с помощью очень быстрых электронов, ускоренных напряжением порядка мегавольт или выше. Электроны малой энергии вызывают только ионизацию, а более тяжелые заряженные частицы не проникают на заметную глубину в материал.

Энергия, отдаваемая падающей частицей, в принципе может вызвать образование новых дефектов Френкеля или локальное нагревание кристалла; в последнем случае отдаваемая при столкновении энергия распределяется между группой атомов, которые не покидают своих узлов, а совершают лишь более интенсивные колебания в течение некоторого времени. Такой локальный нагрев обычно называют *термическим пиком*. Он может вызвать различные изменения в зависимости от природы кристалла и частиц, и внутри пика могут возникнуть дефекты, отличные от пар Френкеля. Нейтроны образуют сравнительно много термических

пиков, а электроны в этом отношении, по-видимому, неэффективны. Поэтому для получения вполне определенных дефектов электронное облучение следует предпочесть нейтронному.

Косвенным методом получения однородного распределения вполне известных, а именно френкелевских, дефектов является облучение γ -лучами большой энергии, например от источника Со-60. Под действием γ -лучей внутри материала возникают быстрые электроны, которые в свою очередь выбивают атомы. Гамма-лучи обладают гораздо большей проникающей



Ф и г. 8. Схематическое сопоставление эффектов, вызываемых в твердом теле при облучении быстрыми частицами.

Нейтроны n образуют локализованные скопления, содержащие много (около 100) дефектов Френкеля, а также термические пики (т. п.), которые играют очень важную роль в общем радиационном повреждении. Заряженные частицы вроде дейтронов d или α -частиц вызывают меньше дефектов, чем нейтроны; эти дефекты также локализованы и сосредоточены в пиках, но они распределены менее однородно по материалу ввиду меньшей проникающей способности заряженных частиц. Быстрые электроны e вызывают только по одному дефекту Френкеля, по крайней мере при не слишком больших кинетических энергиях; эти дефекты распределены статистически. Гамма-лучи γ иногда вызывают ионизацию, в результате чего появляется быстрый электрон, способный выбить один атом из узла решетки; проникающая способность γ -лучей очень высокая.

способностью, чем электроны, что позволяет получить однородное распределение дефектов в значительно более толстых образцах. С другой стороны, вероятность образования дефектов при γ -облучении очень мала, и этот метод целесообразно применять только при изучении начальной стадии радиационного повреждения, например с использованием методики внутреннего трения (см. гл. 14 и 17). На фиг. 8 схематически представлена природа радиационных нарушений, вызываемых различными излучениями. Эти схемы основаны на количественном описании радиационных эффектов, которое приведено в гл. 14.

В этой главе можно было бы обсудить еще много других свойств точечных дефектов, например их влияние на физические свойства кристалла. Однако, поскольку разные материалы в этом отношении сильно отличаются друг от друга, целесообразно обсуждать эти вопросы в соответствующих главах частей II и III этой книги.

ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ

§ 1. Структура дислокаций

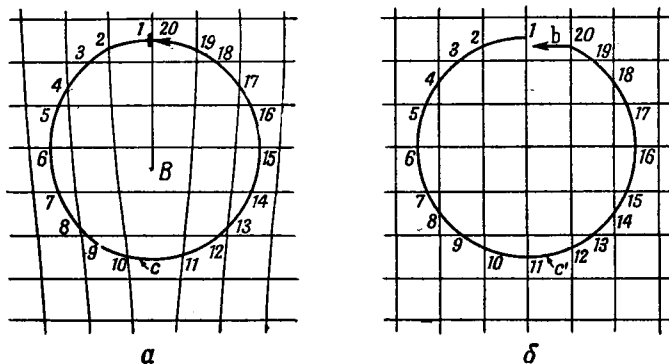
Чтобы охарактеризовать линейные дефекты, называемые дислокациями, мы, следуя Франку [22], введем понятие контура Бюргерса. Рассмотрим две кристаллические решетки: одну *реальную*, содержащую дефекты различного типа, и другую гипотетическую *идеальную* решетку без каких бы то ни было дефектов.

Попытаемся установить взаимнооднозначное соответствие между атомами реальной и идеальной решеток. Это легко сделать, если искажения реальной решетки вызываются только упругими деформациями, тепловыми колебаниями и т. п. Такие искажения несколько нарушают структуру реального кристалла, но тем не менее можно безошибочно указать, к каким узлам решетки идеального кристалла относятся соответствующие атомы. Установить взаимно однозначное соответствие можно также и при наличии в реальном кристалле точечных дефектов, но в этом случае в некоторых местах реальной решетки атомы будут отсутствовать, либо, наоборот, появятся лишние; в остальном же она будет совпадать с идеальной. Каждый участок реального кристалла, где выполняется взаимно однозначное соответствие, называется областью *хорошего* кристалла, а где не выполняется — областью *плохого* кристалла. Очевидно, что включение второй фазы того же самого материала или отличного от него материала может образовывать области плохого кристалла. Эти тривиальные случаи нас интересовать не будут, и мы ограничим наши рассуждения только гомогенными фазами (которые, однако, не обязательно будут монокристаллическими).

Замкнутый контур произвольной формы, построенный в реальном кристалле путем последовательного обхода от атома к атому, не выходя из области хорошего кристалла (фиг. 9, а), называется *контуром Бюргерса*. Учитывая соответствие между атомами реального и идеального кристаллов, мы можем построить аналогичный контур и в идеальном кристалле. Этот контур не обязательно будет замкнутым даже при введении поправок на локальные упругие смещения; если контур в идеальном кристалле окажется разомкнутым, то внутри контура в реальном кристалле находится *дислокация* (фиг. 9, б)¹⁾.

¹⁾ Наличие указанной невязки в контуре Бюргерса, проведенном в идеальном кристалле, является определением дислокации. Обратное утверждение (если контур замкнут, то в реальном кристалле нет дислокаций), вообще говоря, неверно, ибо контур в реальном кристалле может охватывать несколько дислокаций, сумма векторов Бюргерса которых равна нулю. Иногда вводится обратное правило построения контура Бюргерса

Любая область плохого кристалла должна иметь малые (порядка нескольких межатомных расстояний.— *Ред.*) размеры хотя бы в одном направлении, иначе она будет составлять вторую фазу, а этот случай мы не рассматриваем. Однако точечный дефект (имеющий малые размеры в трех направлениях) не превращает первоначально хорошую область в плохую, что можно показать, установив соответствие атомов решетки, содержащей точечный дефект, с атомами совершенного кристалла. Для



Фиг. 9. *а* — поперечное сечение реального кристалла, включающего область плохого кристалла *В*; проведен контур Бюргерса *с* и места пересечения контура с плоскостями решетки пронумерованы.

б — поперечное сечение соответствующей части идеального кристалла. В центральной части полное соответствие положений атомов не может быть установлено. Контур *с'*, сравниваемый с контуром *с*, разомкнут (имеет невязку, равную вектору решетки *b*).

того чтобы создать в кристалле плохую область, требуются линейные дефекты. Простейший способ нарушения взаимно однозначного соответствия решеток заключается в создании такого линейного дефекта, для которого атомные смещения *многозначны*. Это как раз и показано на фиг. 9, *б*.

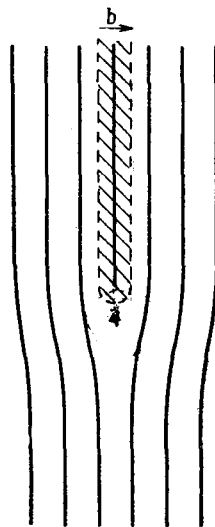
Если в идеальном кристалле построить вокруг такого дефекта контур Бюргерса, то конечная точка контура никогда не совпадет с начальной; иными словами, контур Бюргерса имеет невязку, равную вычету многозначной функции смещения (см. гл. 4). Такая дислокация не может быть устранена простой заменой плохого кристалла вдоль оси дислокации хорошим, т. е. ее нельзя сравнить с цепочкой вакансий или межузельных атомов, так как подобная цепочка не имеет вокруг себя многозначных смещений. Поэтому дислокация является дефектом совершенно иного типа.

Предположим, что, согласно определению, контур Бюргерса целиком лежит в хорошем материале, окружающем узкое ядро плохого материала, находящегося вдоль оси дислокации. Вектор, замыкающий контур, называемый вектором Бюргерса, в данном случае обязательно является вектором решетки. Линейный дефект в этом случае называют *полной дислокацией*. Знак вектора Бюргерса можно установить, если раз и навсегда условиться, в каком направлении (относительно направления оси дислокации, которое также считается заданным.— *Ред.*) производить обход при построении контура Бюргерса вокруг плохого участка кристалла.

герса: замкнутый контур строят в идеальном кристалле; тогда соответствующий ему контур в реальном кристалле с дислокациями оказывается разомкнутым. См., например, [48, 10].— *Прим. ред.*

При отсутствии других дислокаций или дефектов, приводящих к «ухудшению» материала, контур Бюргерса может быть смещен вдоль дислокации, а также растянут или сжат в направлении, перпендикулярном к оси дислокации; при этом вектор Бюргерса остается постоянным. Величина вектора может изменяться только в том случае, если при переводе контура в новое положение он пересечет участок плохого кристалла. Отсюда вытекает следующая теорема: дислокация повсюду имеет постоянный вектор Бюргерса и, следовательно, не может оборваться нигде внутри кристалла, а только на поверхности кристалла, на межкристаллитной границе, на

Фиг. 10. Схема, иллюстрирующая, как область плохого кристалла, расположенная вдоль оси дислокации, может быть исправлена путем надреза кристалла наполовину вплоть до линии дислокации и изъятия или добавления некоторого количества материала (заштрихованная область), чтобы обеспечить относительное смещение поверхностей разреза на величину, обратную вектору Бюргерса b , с последующим соединением разрезанных поверхностей.



другой дислокации или на дефекте более общего типа. Вообще же дислокации в кристалле образуют замкнутые петли или взаимосвязанную сетку. Легко доказать, что сумма векторов Бюргерса всех дислокаций, встречающихся в узле такой сетки, равна нулю. Это вытекает из очевидного следствия приведенной выше теоремы: если дислокация разветвляется, сумма векторов Бюргерса ее ветвей должна быть равна вектору Бюргерса исходной неразветвленной дислокации.

Наличие невязки b в контуре Бюргерса приводит к тому, что для удаления ядра плохого кристалла вдоль дислокации необходимо внести определенные изменения во всем участке хорошего кристалла, окружающего линию дислокации. Проще всего это сделать, разрезав кристалл до оси дислокации, сдвинув друг относительно друга обе стороны поверхности разреза на величину $-b$ и соединив вновь в одно целое обе части кристалла (фиг. 10). Для получения требуемого смещения обычно необходимо, как показано на фиг. 10, добавить или изъять некоторое количество атомов из кристалла. Наоборот, дислокацию можно образовать, надрезав наполовину хороший кристалл и добавив (или убрав) слой материала по поверхности разреза. Отсюда понятна аналогия со встречающейся в теории упругости *дислокацией Вольтерры*. Более подробно об этом говорится в гл. 4.

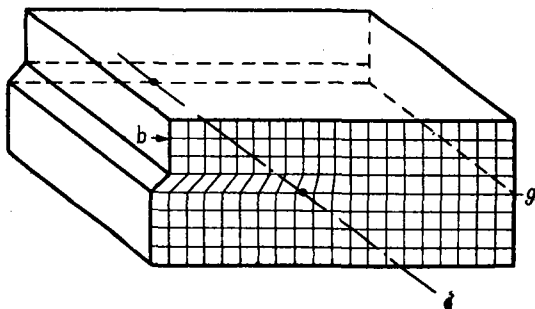
Как показано в гл. 4, в непрерывной среде существует шесть способов получения дислокаций Вольтерры, различающихся взаимной ориентацией поверхности разреза и вектора смещения; в соответствии с этим имеется также несколько различных типов дислокаций. К кристаллическим мате-

риалам теория дислокаций Вольтерры была применена Бюргерсом [7]. Можно показать, что в данном случае важны только первые три типа дислокаций, тогда как дефекты в кристаллах, соответствующие другим типам дислокаций Вольтерры, не представляют особого интереса (см. гл. 19).

Три «разрешенных» типа дислокаций принадлежат к двум физически различным группам:

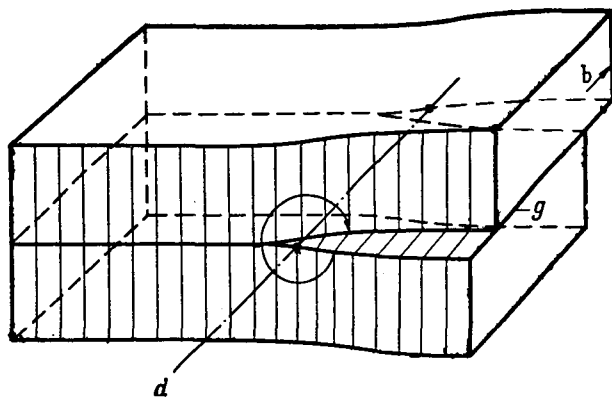
а) Смещение, соответствующее вектору Бюргерса, перпендикулярно к оси дислокации (*краевая дислокация*).

б) Вектор смещения параллелен оси дислокации (*винтовая дислокация*).



Ф и г. 11. Краевая дислокация с вектором Бюргерса b , перпендикулярным к линии дислокации d .

Дислокация может перемещаться в плоскости скольжения g .



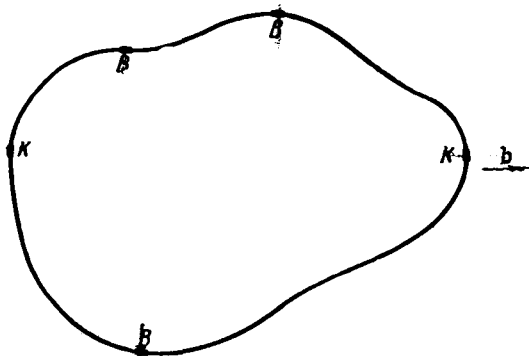
Ф и г. 12. Винтовая дислокация с вектором Бюргерса b , параллельным оси дислокации.

Дислокация может перемещаться в любой плоскости, т. е. плоскостью скольжения g может быть любая другая плоскость, проходящая через линию дислокации d .

Эти два типа дислокаций изображены на фиг. 11 и 12. Из этих фигур видно, что как та, так и другая дислокации представляют собой линию, разделяющую совершенные области кристалла, т. е. области, сдвинутые одна относительно другой на величину вектора Бюргерса. Если краевую дислокацию перемещать в плоскости скольжения, в которой лежат ось дислокации и вектор Бюргерса, то площадь области, в которой произошел сдвиг, будет увеличиваться или уменьшаться по отношению к площади области, в которой сдвиг не произошел. Это же справедливо и для винтовой дислокации, но в этом случае плоскостью скольжения может быть

любая плоскость, проходящая через ось дислокации. Именно вследствие этой способности осуществлять скольжение дислокации имеют такое большое значение в теории пластического течения в кристаллических твердых телах. Как известно, течение происходит главным образом за счет такого скольжения.

В общем случае вектор Бюргерса составляет произвольный угол с осью дислокации, и дислокация не является чисто краевой или чисто винтовой; (смешанная дислокация); кроме того, сама ось дислокации в общем случае



Фиг. 13. Линия дислокации произвольной формы.

Вектор Бюргерса b везде одинаков. Тип дислокации изменяется вдоль линии. Участки чисто винтовой и чисто краевой дислокаций обозначены соответственно буквами B и K .

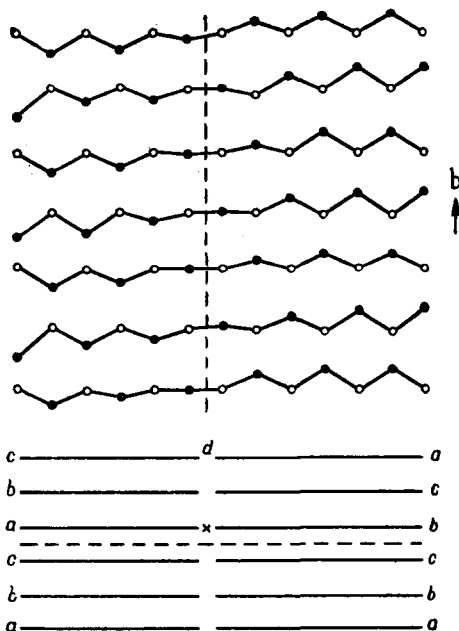
не является прямой линией — она может иметь произвольную форму. Вдоль таких *криволинейных* дислокаций относительная ориентация оси и вектора Бюргерса, т. е. *тип* дислокации, изменяется непрерывно от точки к точке; это показано на фиг. 13.

Части кристалла, расположенные по обе стороны от дислокации, различаются между собой только тем, что они смещены друг относительно друга на величину b , которая является вектором решетки. После прохождения полной дислокации решетка превращается сама в себя. Можно, конечно, представить дислокацию, у которой вектор Бюргерса *отличается* от вектора решетки. В этом случае контур Бюргерса, окружающий одну такую дислокацию, не может пройти полностью через область хорошего кристалла, так как после прохождения такой дислокации решетка не преобразуется сама в себя. Контур должен пересекать хотя бы один поверхностный дефект, после прохождения которого изменяется кристаллическая структура; например дефект, изменяющий структуру кристалла на двойниковую (граница двойника). Этот поверхностный дефект заканчивается на линии дислокации. Такую дислокацию называют *частичной дислокацией*, а связанный с ней поверхностный дефект — *дефектом упаковки*. Дефект упаковки не обязательно проходит через весь кристалл, он может оборваться на другой частичной дислокации с вектором Бюргерса, который в сумме с вектором Бюргерса первой дислокации дает полный вектор решетки. Такая система двух частичных дислокаций, соединенных участком дефекта упаковки, называется *растянутой (расцепленной) дислокацией*.

Особый интерес для физики кристаллов представляют частичные дислокации, которые преобразуют решетку в другую, близкую по структуре, например в решетку со структурой двойника. На фиг. 14 показана хорошо известная частичная дислокация в гранецентрированной кубической решет-

ке; она ограничивает дефект упаковки, который состоит из четырех «гексагонально» упакованных слоев, включенных между «кубически» упакованными октаэдрическими слоями [29]. Гексагональная упаковка отличается от кубической последовательностью трех возможных угловых ориентаций (различающихся поворотом на 120° вокруг нормали $\langle 111 \rangle$) октаэдрических плоскостей: ... *abababab*... вместо ... *abcabcabc*...¹⁾.

Там, где сливаются две частичные (или половинные) дислокации такой растянутой дислокации типа Хейденрейха — Шокли, образуется полная



Ф и г. 14. Винтовая половинная дислокация Хейденрейха — Шокли в гранецентрированной кубической решетке.

Линия дислокации *d* и вектор Бюргерса *b* лежат в одном и том же направлении $[11\bar{2}]$. Дислокация видна перпендикулярно ее плоскости скольжения $\langle 111 \rangle$. Атомы, расположенные в плоскости фигуры, обозначены светлыми кружками, а атомы, лежащие в слое выше плоскости фигуры, — черными. На нижней фигуре видно, что с одной и с другой сторон от дислокации упаковка различна. С левой стороны расположение слоев нормальное ...*abcabc*..., с правой же стороны слои чередуются неправильно ...*abcbsa*... Таким образом, здесь имеется дефект упаковки. Он может закончиться на другой половинной дислокации с вектором Бюргерса, повернутым относительно изображенного на фигуре на 120° . Две половинные дислокации вместе с дефектом упаковки образуют растянутую дислокацию.

дислокация с вектором Бюргерса, направленным вдоль оси $[110]$ (векторы Бюргерса двух частичных дислокаций имеют направления типа $\langle 112 \rangle$). И наоборот, в плотно упакованной структуре полная дислокация такого типа может расщепиться на две частичные и превратиться в растянутую дислокацию. Вероятность такого расщепления, а также ширина дефекта упаковки полностью зависят от энергии системы. Две частичные дислокации в сумме обычно обладают меньшей упругой энергией, чем одна исходная дислокация; однако дефект упаковки увеличивает общую энергию системы. Ниже мы вернемся к этому вопросу.

¹⁾ Часто порядок укладки атомных слоев в гранецентрированной кубической и гексагональной плотно упакованной структурах поясняют на примере укладки слоев из жестких шаров. См., например, [48, 10]. — *Прим. ред.*

Природа и свойства сегмента дислокации полностью определяются величиной и направлением вектора Бюргерса, а также ориентацией оси (представленной единичным вектором). Два эти вектора определяют *плоскость скольжения* дислокации; только в случае простой винтовой дислокации эта плоскость произвольна. Дислокация довольно легко может двигаться в плоскости скольжения, так как в этом случае имеет место только сдвиг атомных рядов (см. § 5); однако при перемещении дислокации перпендикулярно к плоскости скольжения необходимо произвести изменение плотности упаковки атомов¹⁾. При отсутствии диффузии будет иметь место либо образование межузельных агломератов, либо образование полостей. Следовательно, такой вид движения дислокаций (*переползание*, или *неконсервативное движение*) более затруднен, чем скольжение. Скольжение наиболее важно при *пластической деформации* кристалла, переползание же играет некоторую роль при *возврате и рекристаллизации* наклепанных металлов, а также при термически активированной деформации, называемой *ползучестью*.

§ 2. Деформации и напряжения вокруг дислокаций

В этом параграфе на основе соображений, впервые высказанных Бюргерсом [7] (открывшим винтовую дислокацию), мы рассмотрим упругие напряжения и смещения, возникающие вокруг дислокации. Здесь мы затронем только наиболее важные стороны этого вопроса; детальные математические выкладки будут даны в гл. 4. В этом параграфе рассматривается только изотропная сплошная среда. Однако приведенные формулы выражают общие свойства любой дислокации в любом кристалле. Для большинства целей они достаточно точные, поэтому ими обычно пользуются и мы будем их применять почти всюду в этой книге.

Исходя из определения дислокации в упругой среде, приведенном в предыдущем параграфе, Бюргерс показал, что смещения вокруг замкнутой петли дислокации могут быть представлены следующим *многозначным* выражением

$$\mathbf{u} = \frac{1}{4\pi} \left[\mathbf{b}\Omega + \oint_c \frac{\mathbf{b} \times d\mathbf{r}}{r} + \frac{1}{2(1-\nu)} \text{grad} \oint_c \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{r}}{r} d\mathbf{r} \right]; \quad (3.1)$$

здесь $\mathbf{b}$, как и обычно, — вектор Бюргерса дислокации, ν — коэффициент Пуассона, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор, проведенный из произвольной точки до линии дислокации, и Ω — телесный угол дислокационной петли, за вершину которого взята эта произвольная точка. Интегрирование производится по всей длине петли дислокации c . Наличие члена $\mathbf{b}\Omega$ вызывает многозначность; это, несомненно, наиболее важный член, так как он включает в себя математическую формулировку теоретического определения дислокации. Остальные члены были введены Бюргерсом для учета условий равновесия и условий совместности деформаций. Пич и Кёлер [44] преобразовали правую часть уравнения (3.1) в сумму довольно длинных контурных интегралов, которые, однако, удобны для численных расчетов. В некоторых случаях, особенно для прямой дислокации

¹⁾ Необходимо обеспечить подвод (или отвод) массы к линии дислокации (за счет диффузии). — *Прим. ред.*

в бесконечном континууме, эти интегралы могут быть вычислены в замкнутой форме. Так, например, для прямой краевой дислокации, лежащей вдоль оси z , с вектором Бюргерса $\mathbf{b}$, направленным вдоль оси x , можно получить следующие функции смещения:

$$\begin{aligned} u &= \frac{b}{2\pi} \left\{ \operatorname{arctg} \frac{y}{x} + \frac{1}{2(1-\nu)} \frac{xy}{x^2+y^2} \right\}, \\ v &= \frac{b}{2\pi} \left\{ \frac{2\nu-1}{4(1-\nu)} \ln(x^2+y^2) - \frac{1}{2(1-\nu)} \frac{x^2}{x^2+y^2} \right\}, \\ \omega &= 0. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Для винтовой дислокации, направленной вдоль оси z , с вектором Бюргерса $\mathbf{b}$ мы получим более простые выражения

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{b}{2\pi} \operatorname{arctg} \frac{y}{x}, \\ u &= v = 0. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Из этих формул ясно видна многозначность смещения.

Из формул (3.2) видно, что вокруг краевой дислокации имеет место деформация сжатия и растяжения. Изменение плотности материала может быть выражено формулой

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{b}{4\pi} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{\sin \theta}{r}, \quad (3.4)$$

где r и θ — цилиндрические координаты [$\theta = \operatorname{arctg} y/x$, $r = (x^2+y^2)^{1/2}$]. Вокруг чисто винтовой дислокации сжатия и растяжения нет.

Смещение, вызванное направленной вдоль оси z смешанной дислокацией, вектор Бюргерса которой образует угол φ (угол Бюргерса) с этой осью, можно определить, если сложить выражения (3.2) и (3.3), предварительно умножив функцию смещения на $\cos \varphi$ для винтовой дислокации и на $\sin \varphi$ для краевой дислокации.

Продифференцировав смещения и введя модуль сдвига G , можно вычислить напряжения σ_{ij} ($i, j = x, y, z$). Тогда для краевой дислокации получим из (3.2)¹⁾

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2}, \\ \tau_{xy} &= \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}, \\ \sigma_{yy} &= \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}, \\ \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}); \end{aligned} \quad (3.5)$$

и для винтовой дислокации, согласно (3.3),

$$\begin{aligned} \tau_{xz} &= -\frac{Gb}{2\pi} \frac{y}{x^2+y^2}, \\ \tau_{yz} &= \frac{Gb}{2\pi} \frac{x}{x^2+y^2} \end{aligned} \quad (3.6)$$

(все остальные компоненты напряжений равны нулю).

¹⁾ Касательные компоненты тензора напряжения автор обозначает буквой τ_{ij} . — Прим. ред.

Если твердое тело имеет конечные размеры, то необходимо ввести дополнительные члены, обеспечивающие условия равновесия у поверхности; однако для общего понимания вопроса это несущественно (см. также гл. 4). На расстояниях, очень близких к оси дислокации, выражения (3.2)—(3.6) непригодны, так как формулы теории упругости справедливы только для случая малых смещений. В кристаллах для количественных расчетов эти формулы практически нельзя применять в пределах удвоенного межатомного расстояния от оси дислокации; свойства определенного таким образом *ядра* дислокации недостаточно хорошо известны. Для их изучения требуется применение методов теории конечных деформаций или, еще лучше, электронной теории металлов. Недавно Зегер [51] начал первые исследования в этом направлении¹⁾.

Так как детальных сведений о ядре дислокации нет, упругая энергия может быть определена лишь приблизительно. Однако это не относится к распространяющемуся на большие расстояния полю напряжений дислокации. Для средних и больших расстояний напряжения и деформации *обратно пропорциональны* расстоянию от оси дислокации; таким образом, поле напряжения точечного дефекта менее протяженное, чем поле дислокации, так как напряжения, вызванные точечным дефектом, изменяются пропорционально кубу расстояния (см. следующую главу). Отсюда следует, что упругая энергия дислокации в бесконечном кристалле стремится к бесконечности, изменяясь по логарифмическому закону. Этой расходимости можно избежать, если «обрезать» поле напряжений на расстоянии r_e порядка размера кристалла или среднего расстояния до соседней дислокации. Тогда можно найти выражение для упругой энергии дислокации смешанного типа (с углом Бюргерса φ), приходящейся на единицу длины этого дефекта (за вычетом энергии ядра):

$$E_{el} = \frac{Gb^2}{4\pi} P \left\{ \frac{\sin^2 \varphi}{1-\nu} + \cos^2 \varphi \right\}, \quad (3.7)$$

где P — коэффициент вида $\ln(r_e/r_i)$, r_i — радиус ядра дислокации. Энергию ядра можно вычислить только приблизительно; она в значительной мере зависит от положения оси дислокации относительно слоев атомов и, конечно, от типа решетки. Энергия ядра, приходящаяся на одну атомную плоскость, обычно меньше 1 эв, т. е. по порядку величины она равна $1/10 Gb^2$ на единицу длины дислокации. Если принять $r_e = 10^{-4}$ см, $r_i = 3 \cdot 10^{-8}$ см, то «внешняя» упругая энергия, приходящаяся на единицу длины, равна $1/2 Gb^2$. Этот вклад в общую энергию дислокации больше энергии ядра. Вследствие неопределенности расчетов мы будем считать общую упругую энергию дислокации в любом кристалле по порядку величины равной Gb^2 на единицу длины или Gb^3 на одно межатомное расстояние вдоль оси. Величину Gb^2 часто называют *линейным натяжением* дислокации. Линейное натяжение петли дислокации с компланарным вектором Бюргерса определил Набарро [42]; он получил величину, практически равную Gb^2 .

Сила, действующая на дислокацию, находящуюся во внешнем поле напряжений, направлена перпендикулярно к линии дислокации. Рассчитанная на единицу длины дислокации, эта сила равна произведению вектора Бюргерса $\mathbf{b}$ на составляющую τ_b касательного напряжения вдоль

¹⁾ См. также гл. 4, § 8, п. 2. — Прим. ред.

этого вектора в плоскости скольжения¹⁾:

$$\mathbf{F} = \tau_b \mathbf{b}. \quad (3.8)$$

Это легко показать, следуя Мотту и Набарро [39].

Рассмотрим кристалл в виде куба единичного объема. Если прямая краевая дислокация единичной длины с вектором Бюргерса $\mathbf{b}$ перемещается на расстояние ds , то половинки кристалла по обе стороны от плоскости скольжения смещаются друг относительно друга на величину $|ds| \cdot \mathbf{b}$. Пусть приложено напряжение σ , тогда проделанная работа равна $\sigma \cdot (\mathbf{b} | ds |) = (\tau_b \cdot \mathbf{b}) |ds|$. Таким образом, силу, действующую на единицу длины дислокации независимо от ориентации последней, можно считать равной $\mathbf{F} = \tau_b \mathbf{b}$. Если рассматривать сдвиг, то только эта составляющая силы, действующей в плоскости скольжения, и будет нас интересовать; другие составляющие силы будут вызывать движение дислокаций только при «особых» условиях (см. ниже).

При взаимодействии между дислокациями, а также при взаимодействии дислокаций с другими дефектами, возникают иные силы. В следующих двух параграфах мы кратко остановимся на них, по крайней мере в той степени, в какой они вызываются чисто *упругими* взаимодействиями. Эти силы являются общими для всех твердых тел; другие типы взаимодействий, такие, например, как электростатическое взаимодействие, рассматриваются в других главах, в которых более подробно описываются свойства отдельных кристаллов.

§ 3. Взаимодействие между дислокациями

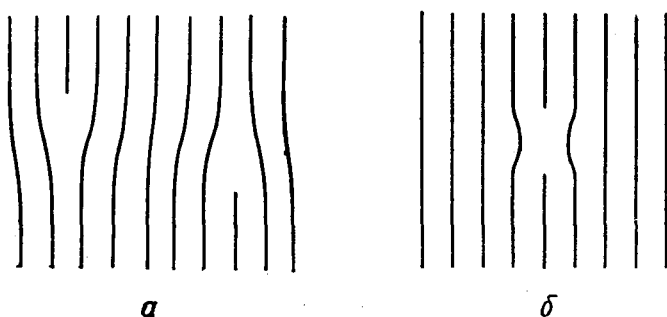
Для вычисления сил взаимодействия между двумя дислокациями можно использовать формулу (3.8), подставляя в нее составляющую касательного напряжения, вызываемого одной дислокацией, в направлении вектора Бюргерса другой. Это легко сделать, пользуясь выражениями (3.5) и (3.6). Таким методом мы можем определить только составляющую силы в плоскости скольжения. Вообще же силу взаимодействия можно определить по энергии, необходимой для того, чтобы ввести дислокацию в кристалл, который уже содержит другую дислокацию; из этой величины необходимо вычесть «собственную энергию» [см. формулу (3.7)] первой дислокации. Получим полную энергию взаимодействия, дифференцируя которую найдем все компоненты силы взаимодействия. Легко показать, что энергия взаимодействия краевой дислокации с параллельной ей винтовой дислокацией с точностью до величин второго порядка малости равна нулю [10]. Это следует из того, что напряжения, вызванные краевой дислокацией, перпендикулярны к деформациям сдвига винтовой дислокации, т. е. введение винтовой дислокации в кристалл, содержащий краевую дислокацию, не требует совершения работы. Легко также вычислить силу взаимодействия между двумя параллельными краевыми дисло-

¹⁾ Более подробно о понятии силы, действующей на дислокацию, а также о выводе этой формулы см. в работах [48, 10]. В частности, (3.8) определяет составляющую силы в плоскости скольжения, под действием которой происходит *скольжение* дислокации. Аналогично определяется нормальная к плоскости скольжения составляющая силы, под действием которой происходит *переползание*. — *Прим. ред.*

кациями с одинаковыми векторами Бюргерса:

$$F_b = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}, \quad F_p = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2}, \quad (3.9)$$

где F_b — составляющая силы взаимодействия в направлении скольжения, F_p — составляющая силы взаимодействия в перпендикулярном к плоскостям скольжения направлении, x и y — расстояния между дислокациями в соответствующих направлениях. В формуле (3.9) не указан знак силы. В случае двух дислокаций одинакового знака сила положительна, а в случае дислокаций противоположного знака — отрицательна. Таким образом, дислокации разного знака притягивают друг друга, если лежат в одной и той же плоскости скольжения. Это очевидно, если учесть, что дислокации разного знака при сближении могут аннигилировать; этот процесс связан, конечно, со значительным уменьшением энергии.



Фиг. 15. Схемы, иллюстрирующие, как две краевые дислокации противоположного знака (а), расположенные в соседних параллельных плоскостях скольжения, могут рекомбинировать, образуя ряд вакансий или межузельных атомов (б). Этот процесс энергетически выгоден, так как упругие деформации значительно уменьшаются.

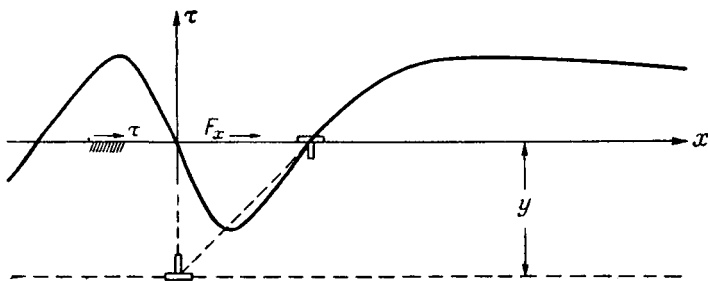
Однако краевые дислокации противоположного знака, лежащие в соседних параллельных плоскостях, полностью аннигилировать не могут. Но они могут рекомбинировать, образуя цепочку вакансий или межузельных атомов, как это изображено на фиг. 15. При этом поля напряжений на больших расстояниях будут компенсироваться. Этот эффект, вероятно, играет весьма важную роль в образовании точечных дефектов в процессе пластической деформации (см. § 5, п. 3 и § 6). Однако если две плоскости скольжения далеко отстоят друг от друга, то притяжение переходит в отталкивание на малых расстояниях вдоль оси x [т. е. при $x < y$; см. (3.9)]. Наоборот, две одинаковые параллельные краевые дислокации, расположенные в одной плоскости скольжения, отталкиваются; но они притягиваются, когда расстояние между ними в направлении, перпендикулярном к плоскостям скольжения, больше, чем расстояние между ними в плоскости скольжения [т. е. при $y > x$; см. (3.9)]. Следовательно, ряд параллельных краевых дислокаций одинакового знака, расположенных вертикально одна над другой в параллельных плоскостях скольжения, образует механически устойчивую конфигурацию¹⁾.

¹⁾ Рассуждения автора (не очень удачные по форме) вытекают из анализа формулы (3.9). Их иллюстрирует фиг. 1, заимствованная из книги Риды [48]. Положительная

Для двух параллельных винтовых дислокаций с одинаковым вектором Бюргерса дело обстоит проще. Единственная составляющая силы направлена радиально между двумя линиями дислокаций и равна

$$F_r = \frac{Gb^2}{2\pi} \frac{1}{r}, \quad (3.10)$$

где r — расстояние между дислокациями (знак опущен). Между дислокациями одинакового знака всегда существует отталкивание, а между дислокациями противоположного знака — притяжение. Иначе обстоит дело для двух краевых дислокаций, так как в этом случае имеется тангенциальная составляющая силы, которая вызывает изменение знака силы в плоскости скольжения при $x = \pm y$. Эта тангенциальная составляющая силы в случае чисто винтовой дислокации отсутствует.



Ф и г. 1. Противоположные краевые дислокации на параллельных плоскостях скольжения.

Значительно труднее вычислить точно взаимодействие между двумя различными, произвольно направленными дислокациями¹⁾. Такое взаимодействие аналогично электрическому взаимодействию двух токов, идущих вдоль дислокаций [43]. Плотность тока в этом случае заменяет вектор Бюргерса, а вектор-потенциал магнитного поля — вектор поля смещения (ср. приведенный в § 1 закон сохранения вектора Бюргерса, аналогичный закону Кирхгофа). Силы взаимодействия подчиняются закону, аналогичному закону Био — Савара:

$$F = \frac{\sigma \cdot \mathbf{b} \times d\mathbf{l}}{dl}, \quad (3.11)$$

где $d\mathbf{l}$ — элемент длины одной из дислокаций с вектором Бюргерса $\mathbf{b}$, находящейся в поле напряжения другой дислокации, образующем тензор σ . Простые формулы (3.9) и (3.10) являются частными случаями этого общего выражения. Такая аналогия, хотя она не настолько хороша, как кажется с первого взгляда, может иногда облегчить рассмотрение взаимодействия дислокаций [44, 48].

дислокация в начале координат вызывает силу $F_x = -b\tau$, действующую на отрицательную дислокацию в точке x, y . Сплошной линией показано изменение касательного напряжения τ на плоскости скольжения отрицательной дислокации в зависимости от x . Следует отметить, что показанное на фиг. 1 положение дислокаций является устойчивым по отношению к чистому скольжению. — Прим. ред.

¹⁾ Взаимодействие двух произвольно направленных прямых дислокаций вычислил Круппа [60*]. — Прим. ред.

§ 4. Взаимодействие между дислокациями и точечными дефектами

Упругое взаимодействие дислокаций с точечными дефектами для случая инородных межузельных атомов в изотропной среде было рассмотрено Коттрелом и Билби [11]. Они исходили из простого предположения, что инородный атом с радиусом $r(1+\varepsilon)$, где $\varepsilon \ll 1$ и r —радиус дырки в основном материале решетки, в первом приближении взаимодействует только с диагональными компонентами тензора напряжения σ . Энергия взаимодействия

$$E_h = -\frac{4}{3} \pi \varepsilon r^3 (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}), \quad (3.12)$$

где σ_{xx} и т. д. обозначают нормальные напряжения. Чтобы вычислить энергию взаимодействия инородного атома с дислокацией, в выражение (3.12) нужно подставить соответствующие значения σ_{xx} и т. д. В этом приближении с точечными дефектами будут взаимодействовать только дислокации, имеющие краевую компоненту, что можно объяснить следующим образом: атомы, отличающиеся по размерам от атомов основной решетки, перемещаются к тем участкам вокруг дислокаций, где решетка растянута или сжата и, следовательно, где им легче разместиться¹⁾. Винтовые дислокации, не вызывающие вокруг себя объемных изменений, в этом отношении не эффективны. Коттрел показал, что энергию взаимодействия инородного атома, находящегося на расстоянии R от краевой дислокации, можно записать в виде

$$E_h = \alpha G b \varepsilon r^3 \frac{\sin \theta}{R}, \quad (3.13)$$

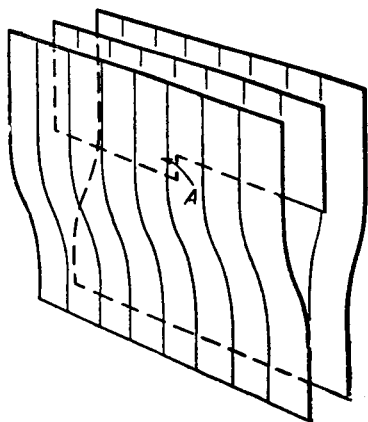
где θ , как и в выражении (3.4), обозначает угол между радиусом-вектором и вектором Бюргерса дислокации. В направлении вектора Бюргерса энергия E_h равна нулю. Коэффициент α для краевой дислокации равен 0,2 [12]. Билби [3] и Эшелби [17] произвели более тщательные расчеты, но их результаты лишь незначительно отличаются от предыдущих величин сферического коэффициента α .

Упругое взаимодействие между инородными атомами и винтовой дислокацией возникает только в том случае, если атомы создают несимметричные искажения и деформации сдвига, которые могут взаимодействовать со скалывающими напряжениями дислокаций. Это, например, имеет место для межузельных атомов в объемноцентрированных кубических решетках, где вклад в энергию взаимодействия от сдвига равен по величине вкладу от растяжения и сжатия, выраженному формулой (3.13). Таким образом, разница между винтовой и краевой дислокациями в этом отношении не так велика, как кажется сначала; кроме того, играет большую роль неупругое взаимодействие дефектов как с краевыми, так и с винтовыми дислокациями. Это обсуждается ниже в соответствующих главах.

Таким образом, инородные атомы притягиваются дислокацией и стремятся собраться вокруг нее; количество примесных атомов, собирающихся у дислокации, зависит от температуры (см. гл. 9).

¹⁾ Межузельные атомы располагаются только в растянутых участках, примесные атомы в твердом растворе замещения уходят в сжатые участки, если они по размеру меньше атомов основного металла. Подробнее см. в гл. 9.— *Прим. ред.*

Упругое поведение вакансий и межузельных атомов аналогично поведению центров сжатия и расширения (см. гл. 4); они также притягиваются к краевым дислокациям. Особенно это относится к межузельным атомам, так как вокруг них существуют большие деформации, которые, кроме того, даже несимметричны и, следовательно, также могут взаимодействовать с винтовыми дислокациями (см. гл. 9, § 1, п. 2). С другой стороны, упругое взаимодействие между вакансиями и дислокациями слабое, но в большинстве твердых тел имеют место электрическое взаимодействие и другие эффекты, связанные с отсутствием атома или иона в решетке. В общем случае всегда существует некоторое взаимодействие между точечными дефектами и дислокациями. Этот



Ф и г. 16. Поглощение вакансии ступенькой краевой дислокации. При подходе вакансии к точке А ступенька смещается влево по оси дислокации на одно межатомное расстояние, а вакансия исчезает.

случай отличается от рассмотренного Коттрелом и Билби для инородного атома тем, что физический точечный дефект может быть поглощен дислокацией и при этом полностью аннигилирует на ней. Механизм такого явления показан на фиг. 16. Рассмотрим краевую дислокацию, ось которой переходит с одной плоскости скольжения на другую, расположенную выше на одно межатомное расстояние. Такой переход называют *ступенькой*. Высота ступеньки на краевой дислокации равна одному межатомному расстоянию. Когда вакансия подходит к ступеньке, последняя смещается на одно межатомное расстояние вдоль оси дислокации в положение А, а сама вакансия исчезает. При поглощении же межузельного атома ступенька сдвигается на межатомное расстояние в направлении, про-

тивоположном смещению при захвате вакансии. Таким образом, ступеньки являются стоками для точечных дефектов. Точечный дефект, притянувшись к любому месту дислокации, мигрирует вдоль нее до ближайшей ступеньки, где и захватывается.

Обратный процесс — испускание точечных дефектов ступеньками — с точки зрения термодинамики равновероятен поглощению. В настоящее время общепринято, что ступеньки на дислокациях являются гораздо более важными источниками «термических» точечных дефектов, чем поверхность самого кристалла или его внутренние поверхности. Зегер [50] исследовал образование точечных дефектов на ступеньках в металлах и зависимость этого процесса от перемещения дислокаций. Мы вернемся к этому вопросу в следующем параграфе, когда будем рассматривать образование ступенек.

Фридель и Кулон [27] привели веские доказательства того, что во многих неполярных материалах поглощенные дислокацией вакансии не исчезают на ступеньках, а образуют, если их имеется достаточное количество, каналы или пустоты (лакуны) вдоль линий дислокаций. Эта теория была предложена для объяснения некоторых особенностей упрочнения металлов, которые рассматриваются во второй части книги.

Взаимодействие вакансий и межузельных атомов со ступеньками дислокаций играет особо важную роль в ионных кристаллах, где ступенька может иметь либо положительный, либо отрицательный эффективный заряд

и взаимодействие дислокаций с точечными дефектами (которые в свою очередь представляют собой электрические заряды) будет не только упругим, но и электрическим. Более подробно этот вопрос разбирается в гл. 24.

§ 5. Движение дислокаций

1. Скольжение

В настоящее время различают два типа движения дислокаций: движение в плоскости скольжения, называемое также *скольжением*, или *консервативным* движением, и движение, при котором дислокация выходит из плоскости скольжения, называемое *переползанием*, или *неконсервативным* движением. Как было указано выше, первый тип движения ответствен за макроскопическое явление скольжения в кристаллах. Это наиболее «легкий» тип движения дислокации, по крайней мере в твердых телах с ненаправленными силами связи между атомами, т. е. в металлах и ионных кристаллах. В них это движение практически не зависит от температуры. В кристаллах с валентными силами связи (германий, кремний) скольжение наблюдается только при повышенных температурах, по-видимому, вследствие того, что разрыв направленных межатомных связей невозможен без участия тепловых колебаний. В металлах и ионных кристаллах энергия, необходимая для перемещения дислокации из одного положения в другое в плоскости скольжения, мала. Эта энергия связана с периодичностью структуры решетки и наличием дискретных положений равновесия оси дислокаций, в которых искажение кристалла вокруг дислокации хорошо согласуется с симметрией решетки. Когда ось дислокации находится между положениями равновесия, энергия системы дислокация—кристалл больше, так как несимметричные искажения дают большую потенциальную энергию¹⁾. Пайерлс [45], Набарро [40], Дитце [14], а также Лейбфрид и Дитце [36] произвели оценку максимальной разности энергии между возможными положениями дислокации. Они предположили, что между смещениями частицы из положения равновесия в решетке и силой, стремящейся вернуть ее обратно, существует синусоидальная зависимость и что кристалл выше и ниже плоскости скольжения представляет собой упругий континуум. Это приближение, известное как модель Пайерлса, всесторонне рассмотрено Зегером [52]²⁾.

В конечном выражении для энергии (математический вывод приведен в гл. 4) в показатель экспоненты входит неопределенный параметр, а именно *ширина дислокации* (выраженный через параметры решетки). Ширина дислокации характеризует протяженность деформированного участка вокруг дислокации; ее величина сильно зависит от природы сил взаимодействия, сил, стремящихся вернуть атом в положение равновесия, и от температуры. Ширина дислокации может быть оценена только приближенно. Для металлов она лежит в пределах от двух до десяти атомных расстояний. Такая неточность оценки ширины дислокации может привести

¹⁾ Расчет подвижности дислокаций в рамках атомной модели кристалла произвели впервые Френкель и Конторова [58*]. Они рассмотрели цепочку атомов, связанных квазиупругими силами, находящуюся в заданном периодическом потенциальном поле некоторой «подкладки», представляющей окружающие атомы решетки, и установили условия, при которых в такой системе возникает дислокация. — *Прим. ред.*

²⁾ Расчет сил Пайерлса может быть выполнен также на основании модели Френкеля — Конторовой. См. по этому поводу работы [58*, 67*]. — *Прим. ред.*

к ошибке на несколько порядков при определении сил, препятствующих движению дислокаций,— так называемых *сил Пайерлса*. Вычисления Дитце [15], немного изменившего модель Пайерлса, а также Формена, Джессона и Вуда [20], применивших в расчетах ангармоническую функцию для силы, стремящейся вернуть атом в положение равновесия, показали, что в плотно упакованных кубических металлах силы Пайерлса должны быть малы, соответствуя напряжению порядка $10^{-4} G$ или меньше. Это значение сравнимо с наблюдаемыми на опыте значениями критического скалывающего напряжения в хорошо отожженных монокристаллах. Таким образом, по-видимому, за некоторым исключением, силы Пайерлса играют лишь незначительную роль в пластическом поведении кристаллов. Непосредственно определить эти силы на опыте крайне трудно. Один из методов, позволяющих это выполнить, описан в гл. 17. Полученные результаты как будто показывают, что силы Пайерлса оказываются много больше, чем предполагалось, даже для гранецентрированной кубической решетки благородных металлов.

В валентных кристаллах с теоретической точки зрения дело обстоит еще хуже. Пластические свойства этих материалов, вероятно, в большей степени определяются силами *трения*¹⁾. Однако они уже не являются чисто упругими: значительный вклад дают химические и электрические силы. Этот вопрос рассмотрен в гл. 30.

Дислокации, которые перемещаются через кристалл, создают макроскопические деформации. При перемещении участка дислокации длины l на расстояние s происходит сдвиг на площади величиной ls . Тем самым движение дислокаций дает в смещение половинок кристалла по обе стороны от плоскости скольжения вклад $(ls/A)b$, где b — вектор Бюргерса, а A — полная поверхность плоскости скольжения. Таким образом, если через V обозначить объем кристалла, то приращение пластического сдвига равно lsb/V . Пусть общая протяженность дислокаций, приходящаяся на 1 см^3 кристалла, равна N ($=l/V$); тогда макроскопическая сдвиговая деформация равна Nsb . Величина N называется *плотностью дислокаций* и имеет размерность $[L^{-2}]$.

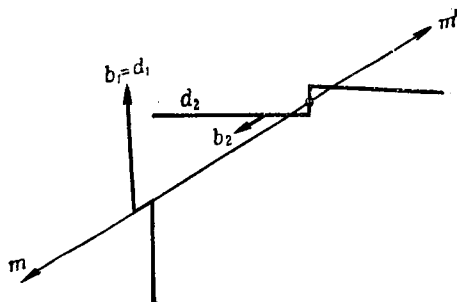
Обычно, по крайней мере в металлах, скольжение дислокаций затруднено не столько вследствие присущих правильной решетке сил Пайерлса, сколько из-за наличия дефектов решетки. Упругое взаимодействие между точечными дефектами или растворенными атомами и дислокациями во всех твердых телах вызывает притяжение этими дефектами перемещающихся дислокаций. Точечные дефекты могут даже более или менее прочно закреплять дислокации. Возобновление перемещения дислокаций возможно только при приложении значительно больших напряжений, чем требовалось для первоначального движения, так как дислокации сначала должны быть освобождены с мест их закрепления. Это является причиной существования резко выраженного *порога текучести* во многих металлах, содержащих примеси. Возможно, что подобные эффекты играют большую роль в поведении дислокаций в элементарных полупроводниках.

Значительно больше, чем точечные дефекты, движению дислокаций мешают другие дислокации. Имеются три механизма, которые препятствуют перемещению: а) упругое взаимодействие (на больших расстояниях; см. § 3); б) взаимодействие движущейся дислокации с дислокациями, пересекающими плоскость скольжения; в) взаимодействие движущейся

¹⁾ Под силами трения здесь подразумеваются силы, препятствующие перемещению дислокаций в решетке без дефектов, т. е. силы типа сил Пайерлса.— *Прим. ред.*

дислокации с более или менее параллельными ей дислокациями такого типа, что в комбинации с движущейся образуется неподвижная дислокация (*сидячая дислокация*)¹⁾.

В результате пересечения двух дислокаций с произвольными векторами Бюргерса на каждой из них возникают искажения, называемые *ступеньками*, с которыми мы познакомились выше. Ступенька на первой дислокации представляет собой короткий отрезок этой дислокации, равный по длине вектору Бюргерса второй дислокации и направленный вдоль него (фиг. 17). Так как каждая ступенька является частью дислокации,



Ф и г. 17. Пересечение дислокации d_1 (винтовой, с вектором Бюргерса b_1) с дислокацией d_2 (почти краевой, с вектором Бюргерса b_2).

Ступеньки на одной дислокации образуются параллельно вектору Бюргерса другой дислокации; mm' — направление относительного движения.

ее вектор Бюргерса обязательно будет таким же, как и у основной дислокации (теорема о сохранении вектора Бюргерса; см. § 1), так что в месте нахождения ступеньки дислокация отличается по характеру от остальных ее частей. В общем случае связанная со ступенькой плоскость скольжения отличается от плоскости скольжения основной дислокации. Это означает, что при скольжении дислокации обычно происходит переползание ступенек. Как мы увидим в следующем параграфе, в твердых телах переползание требует энергии активации, так что движение дислокации даже в первоначальном направлении скольжения сильно затрудняется наличием ступеньки, образованной при пересечении с другой дислокацией. В § 5, п. 3 более детально рассмотрено движение ступенчатой дислокации.

Можно представить себе несколько случаев взаимной ориентации двух пересекающихся дислокаций, при которых образующиеся ступеньки не затрудняют дальнейшего скольжения дислокаций. В чисто краевой дислокации ступеньки никогда не могут задерживать скольжения²⁾. Далее, в общем случае, если пересекаемая дислокация имеет вектор Бюргерса, компланарный плоскости скольжения другой дислокации, ступенька последней будет иметь ту же плоскость скольжения, что и сама эта дислокация, и любая из них может двигаться беспрепятственно.

Еще более важные эффекты появляются при пересечении двух дислокаций, если они разделены на частичные. Растянутая дислокация может скользить только тогда, когда дефект упаковки лежит в плоскости скольжения, или, иными словами, когда векторы Бюргерса обеих частичных

¹⁾ Имеется в виду взаимодействие дислокаций, лежащих не в параллельных, а в пересекающихся плоскостях скольжения, образование сидячих дислокаций типа Ломера — Коттрела (см. ниже). — *Прим. ред.*

²⁾ Однако при этом со стороны поля напряжений на ступеньку может действовать меньшая сила (на единицу длины), и поэтому она может отчасти задерживать движение дислокации. — *Прим. ред.*

дислокаций лежат в плоскости дефекта упаковки. Частичная дислокация, не обладающая этими свойствами, может либо переползать, т. е. выходить из плоскости дефекта упаковки, либо перемещаться, сдвигая дефект упаковки в другую кристаллографическую плоскость. Этот процесс, конечно, маловероятен, так как он требует одновременного перемещения многих атомов. Дислокация такого типа называется *сидячей*. Образование ступеньки в растянутой дислокации сопровождается возникновением больших деформаций, кроме случая, когда в месте нахождения ступеньки две частичные дислокации объединяются (фиг. 18)¹⁾. Следовательно, образование ступеньки приводит к местному уничтожению дефекта упаковки (*перетяжка*). Как показал Зегер [49] (более подробно с этим вопросом можно ознакомиться в гл. 8, § 5), это требует затраты большой энергии, особенно в таких твердых телах, где ширина дефекта упаковки велика, например в благородных металлах. Вследствие всех этих причин для взаимного пересечения растянутых дислокаций требуются значительные напряжения.



Фиг. 18. Связь ступеньки на растянутой дислокации с перетяжкой дефекта упаковки.

Две растянутые дислокации, расположенные в пересекающихся плоскостях скольжения, но с приблизительно параллельными осями, могут также препятствовать движению друг друга в том случае, если при слиянии частичных дислокаций образуется сидячая дислокация. Это означает, что и вся система становится неподвижной, так как остальные части дислокаций при движении будут увеличивать дефект упаковки. Такие явления *закрепления*, согласно Ломеру [37] и Коттрелу [9], могут иметь место, когда две совершенные дислокации соединяются, а затем разделяются на сидячие частичные дислокации. Это возможно, конечно, только в том случае, когда такое разделение уменьшает энергию системы, т. е. только для некоторых ориентаций. Примером в случае гранцентрированной кубической решетки служит закрепление двух растянутых дислокаций, типа указанных Хейденрейхом и Шокли, двигающихся в пересекающихся плоскостях скольжения.

В обозначениях, которые объяснены в § 7, этот пример можно записать следующим образом:

1-я растянутая дислокация $\frac{1}{2}a[10\bar{1}]$ разделяется на $\frac{1}{6}a[11\bar{2}] - \frac{1}{6}a[\bar{2}11]$.

2-я растянутая дислокация $\frac{1}{2}a[011]$ разделяется на $\frac{1}{6}a[112] + \frac{1}{6}a[\bar{1}21]$.

Реакцию между двумя частичными дислокациями можно записать в виде

$$\frac{1}{6}a[\bar{2}11] - \frac{1}{6}a[\bar{1}21] = \frac{1}{6}a[\bar{1}\bar{1}0].$$

В результате получается сидячая дислокация, так как ее вектор Бюргерса не лежит ни в плоскости (111), ни в плоскости ($\bar{1}\bar{1}1$), где распо-

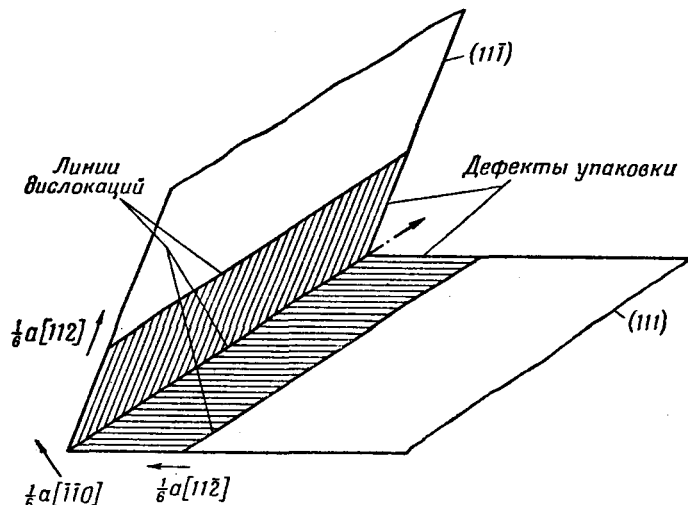
¹⁾ Недавно Зегер и Бросс [61*] показали расчетом, что на растянутой дислокации равновесная конфигурация ступеньки не полностью стянута, как представлено на фиг. 18, а частично растянутая. — Прим. ред.

ложены дефекты упаковки. Три оставшиеся дислокации

$$\frac{1}{6}a[11\bar{2}], \quad \frac{1}{6}a[112] \text{ и } \frac{1}{6}a[\bar{1}10]$$

образуют характерную систему, удерживаемую полосками дефектов упаковки¹⁾.

Такой механизм закрепления приводит к уменьшению подвижности дислокации по всей ее длине, в то время как образование единичной



Фиг. II. Схематическое изображение сидячей дислокации Ломера — Коттрела, состоящей из трех частичных краевых дислокаций.

ступеньки только локально задерживает перемещение. Вообще же при приложении напряжения ступеньки могут двигаться вслед за дислокациями. Для понимания этого процесса необходимо подробно рассмотреть переползание дислокаций.

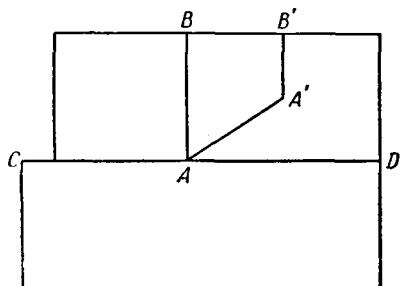
2. Переползание дислокаций

Когда дислокация с краевой составляющей выходит из своей плоскости скольжения (чисто винтовая дислокация при любом перемещении всегда движется в плоскости скольжения), создаются дефекты, которые могут быть исправлены только диффузией, т. е. переносом некоторого количества вещества в кристалле. Когда дислокация переползает на соседнюю плоскость скольжения, лишняя полуплоскость, оканчивающаяся на оси дислокации (фиг. 19), удлиняется или укорачивается на одно атомное расстояние, т. е. один ряд атомов должен быть либо удален, либо добавлен. Это возможно только при наличии диффузии, а в противном случае образуется ряд межузельных атомов или вакансий.

В любом случае для переползания дислокации необходима энергия активации. Мы можем рассматривать дислокацию в процессе переползания как источник или сток вакансий или межузельных атомов. В металлах образование и миграция точечных дефектов определяют скорость самодиффузии, поэтому энергия активации, необходимая для переполза-

¹⁾ Образование таких сидячих дислокаций типа Ломера — Коттрела поясняет фиг. II. — Прим. ред.

ния, обычно равна энергии самодиффузии. Это означает, что при нормальных напряжениях и температуре переползание дислокаций энергетически маловероятно. Для большинства металлов переползание имеет место



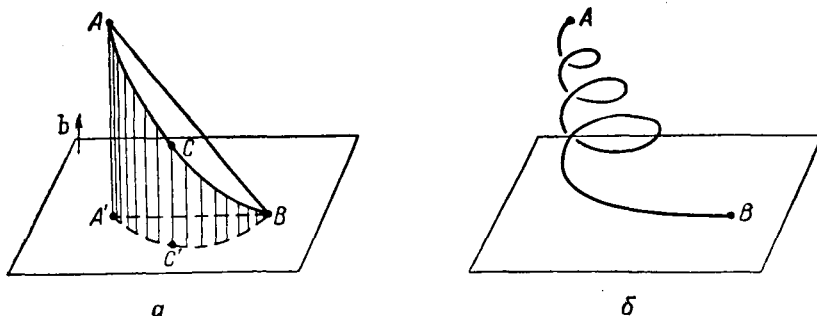
Фиг. 19. Переползание не чисто винтовой дислокации (ось перпендикулярна к плоскости фигуры) (Коттрел [10]).

Когда дислокация движется от A к A' , лишняя полуплоскость BA перемещается в положение $B'A'$, т. е. она становится короче. Некоторые атомы удаляются в результате диффузии или становятся межузельными атомами.

концы дислокации закреплены, то совместное переползание и призматическое скольжение при некоторых обстоятельствах могут привести к образованию так называемой *геликоидальной дислокации* (фото 1). Дис-

только при повышенных температурах, когда оно приводит, например, к явлению полигонизации (см. гл. 11, § 2).

Амелинкс с сотрудниками [1] наблюдали особый тип переползания дислокаций, который, по видимому, не встречается в металлах, но имеет место в ионных кристаллах, где диффузия ионов затруднена. Закрепленные с двух концов дислокации с преобладающей винтовой компонентой после некоторого переползания принимают искривленную форму, т. е. приобретают краевые компоненты (фиг. 20). Движение искривленной дислокации вдоль поверхности цилиндра, образующие которого параллельны вектору Бюргерса, может происходить в этом случае и при отсутствии диффузии. Зейтц [54] назвал это явление *призматическим скольжением*. Если



Фиг. 20. Призматическое скольжение дислокации.

a — прямая дислокация AB закреплена на концах. Ее проекция на плоскость, перпендикулярную к вектору Бюргерса b , изображена штриховой линией $A'B$. При переползании закрепленная дислокация искривляется, приобретая форму, обозначенную через ACB , с проекцией $A'C'B$. Искривленная дислокация может скользить вдоль цилиндра с образующими, параллельными b (призматическое скольжение).

$б$ — иногда дислокация при своем движении может образовывать спираль (когда имеется достаточное количество материала для того, чтобы обеспечить такое переползание); тогда она образует геликоидальную дислокацию, которая также способна к призматическому скольжению.

локации такого типа наблюдались во фтористом кальции и галогенидах серебра. Образование геликоидальных дислокаций происходит, главным образом, в результате взаимодействия точечных дефектов с дислокациями¹⁾.

¹⁾ Геликоидальные дислокации наблюдались также в сплавах $Al - Cu$ [62*]. — Прим. ред.

3. Движение дислокаций со ступеньками

Как показано в § 5, п. 1, при скольжении дислокации со ступенькой имеет место в общем случае также и переползание ступеньки. Следовательно, при температурах, не достаточно высоких для протекания интенсивной диффузии, ступенька при движении оставляет за собой цепочку вакансий или межузельных атомов. Их количество зависит от типа ступеньки; если она образована в чисто винтовой дислокации после прохождения через нее другой дислокации в перпендикулярном к ней направлении, расстояния между дефектами будут наименьшими, т. е. вслед за ступенькой протянется непрерывная цепочка дефектов. Конечно, приложенное напряжение должно быть достаточно большим, чтобы образование дефектов оказалось возможным.

Зегер [50] детально рассмотрел поведение движущейся ступеньки в металлах. Он проанализировал влияние температуры, а также отношения между энергией дефекта и линейным натяжением (т. е. энергией дислокации) на геометрию образования ступеньки. При средних температурах тепловая активация влияет на скорость образования дефектов, а диффузия идет настолько быстро, что цепочки дефектов, образовавшиеся при движении ступеньки, рассеиваются почти мгновенно. Можно показать, что энергия образования изолированного дефекта несколько больше энергии, требующейся для образования дефекта в такой цепочке. Следовательно, энергия активации, необходимая для перемещения дислокации, возрастает с повышением температуры. Энергия активации для движения ступеньки, кроме того, линейно зависит от напряжения τ (касательная составляющая напряжения в направлении скольжения), т. е.

$$U = \alpha U_d - \tau b^2 l, \quad (3.14)$$

где U_d — энергия образования изолированного дефекта, α — коэффициент порядка единицы, зависящий от температуры, и l — длина дислокации между двумя ступеньками. Эту формулу легко понять, если заметить, что прирост потенциальной энергии отрезка дислокации длины l , содержащего ступеньку, при перемещении на одно межатомное расстояние равен как раз $\tau b^2 l$.

Интересно рассмотреть случай движения дислокации со ступенькой, когда появляется возможность бокового перемещения ступеньки вдоль дислокации. При таком движении число образованных ступенькой дефектов сократится. Однако в большинстве случаев эффективная скорость ступеньки становится очень большой, и, следовательно, ее кинетическая энергия может достигать чрезмерно больших значений (см. § 5, п. 4). Кроме того, образованная ступенькой цепочка дефектов притягивает саму ступеньку. Это также препятствует боковому перемещению ступеньки. Таким образом, можно предположить, что движение ступенек в значительной мере ограничено, хотя обычно в движущейся дислокации ступенька будет перемещаться зигзагообразно.

Не подлежит сомнению, что во всех кристаллических твердых телах при пластической деформации возникает много точечных дефектов. Большинство авторов считают, что это является следствием, главным образом, движения дислокаций со ступеньками [5, 38, 55]. Однако, согласно Фриделю [26], образование точечных дефектов при движении ступеньки маловероятно, даже если она и не совершает боковых движений¹⁾. Вместо это-

¹⁾ По этому вопросу см. также [63*].— *Прим. ред.*

го, по Фриделю, точечные дефекты могут возникать в результате неполной аннигиляции сегментов дислокаций противоположных знаков, лежащих в близких плоскостях скольжения, как это, например, имеет место при действии источника Франка—Рида (см. § 6).

Далее, часто отрезки дислокаций противоположных знаков проходят близко друг от друга в соседних плоскостях скольжения. Такие участки притягиваются [см. формулу (3.9)] и могут легко рекомбинировать, образуя ряд вакансий или межузельных атомов (см. фиг. 15). Фридель показал, что этот процесс должен преобладать над процессом образования дефектов при движении ступеньки.

4. Движение с большими скоростями

Поле напряжений вокруг движущейся дислокации отличается от поля напряжений стационарной дислокации, так как существует определенный верхний предел скорости перемещения атомов, или, иными словами, вследствие конечности скорости звука c . Дислокация не может двигаться со скоростью, превышающей c . Математически это ограничение очевидно из выражения для энергии отрезка дислокации, движущегося со скоростью v :

$$T = \frac{T_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (3.15)$$

Это выражение аналогично выражению для энергии движущейся массы в теории относительности. Франк [21] и Эшелби [18] рассмотрели этот вопрос более подробно¹⁾. Они нашли, что кинетическая энергия дислокации становится сравнимой с ее энергией покоя при скорости $1/2 c$. Но даже ниже этого значения скорость дислокации начинают ограничивать другие факторы, особенно испускание упругих волн. Это эквивалентно «радиационному затуханию» при движении дефектов. Кроме того, взаимодействие смещений, вызываемых движущейся дислокацией, с тепловыми колебаниями решетки, так же как и температурные изменения, обусловленные движением дислокаций (вследствие термоупругого эффекта), вызывает рассеяние энергии [42].

Вопрос о рассеянии энергии движущейся дислокацией полностью пока еще не решен. Работы Эшелби [16], Набарро [41] и Лейбфрида [35] могут рассматриваться только как первое приближение.

Прямое измерение скорости отдельных дислокаций недавно было выполнено Гилманом и Джонстоном [28], более косвенные определения провели Пеннинг [47] и ван Бюрен [6]. Мы вернемся к этому вопросу в гл. 6 и 30, но здесь можно упомянуть, что наблюдаемые скорости обычно на много порядков меньше скорости звука.

§ 6. Образование дислокаций

В § 5, п. 3 показано, что большое количество точечных дефектов может образовываться при пластической деформации, при движении дислокаций со ступеньками, а также при рекомбинации отдельных участков дислокаций. Оценка плотности точечных дефектов, возникающих вследствие этих

¹⁾ Впервые выражение (3.15) получили Френкель и Конторова [53*]. — *Прим. ред.*

причин, находится в хорошем соответствии с данными измерений (см. гл. 15). Следовательно, объяснение появления точечных дефектов в кристалле не является проблемой. С другой стороны, вопрос о возникновении дислокаций пока еще менее ясен. Как правило, независимо от тщательности приготовления монокристаллов металлов и осторожности обращения с ними они содержат очень много дислокаций, обычно порядка 10^6 см^{-2} . Такая же плотность дислокаций наблюдается и у большинства ионных кристаллов. Гомеополярные кристаллы более совершенны; обычная техника выращивания дает плотность дислокаций около 10^4 см^{-2} , в то время как при очень тщательном контроле градиента температуры при охлаждении можно получить очень низкие плотности дислокаций, порядка нескольких дислокаций на 1 см^2 . Такая же низкая плотность может быть достигнута в некоторых ионных кристаллах, приготовленных с особой тщательностью, но это уже является исключением¹⁾.

Дислокации не являются термодинамически устойчивыми дефектами [10], так как они незначительно повышают конфигурационную энтропию кристалла, а энергия их очень велика. Для объяснения возникновения дислокаций было предложено несколько теорий. Большей частью они относятся к конкретным материалам, полученным при определенных условиях, и при попытках обобщения следует быть осторожным.

Для кристаллов металлов (а также, вероятно, и других твердых тел), полученных вытягиванием из расплава, можно, конечно, применять усовершенствованную Фрэнком [23] гипотезу Тетсуниана и Чалмерса [53], но она была подвергнута критике другими авторами²⁾. Наличие температурного градиента в только что закристаллизовавшемся теле приводит к тому, что концентрация вакансий, соответствующая тепловому равновесию, изменяется от больших значений вблизи горячей поверхности раздела жидкость — твердая фаза до малых значений в охлажденной части кристалла. Фрэнк показал, что этот градиент концентрации вакансий возникает в процессе роста кристаллов при обычных режимах роста значительно быстрее, чем он мог бы установиться за то же время за счет постоянной диффузии избыточных вакансий из кристалла. Таким образом, избыток вакансий должен как-то конденсироваться внутри тела. В настоящее время полагают, что в результате конденсации, вероятно, образуются плоские диски, параллельные направлению роста кристалла, которые увеличиваются в размерах за счет прибавления по краям дисков новых вакансий. Такие диски могут захопываться и давать U-образные краевые дислокации с векторами Бюргерса, нормальными к плоскости диска. Большинство краевых дислокаций могут быть образованы именно таким путем. Дислокации в результате их взаимодействия могут собираться вместе, занимая положения, соответствующие минимуму потенциальной энергии. Таким образом, система вытянутых петель в пересекающихся плоскостях образует пространственную сетку дислокаций (фиг. 21 и фото 2), обладающую минимальным натяжением.

Принято считать, что в недеформированном кристалле дислокации образуют сетку, поскольку линейное натяжение стремится насколько возможно сократить их общую длину, как это имеет место в случае мыльной пены. Кроме того, такая сетка, у которой в узлах встречаются три или более дислокаций, не только стабильна, исходя из соображений упру-

¹⁾ В настоящее время получены кристаллы кремния, не содержащие дислокаций в макроскопических объемах [64*]. — *Прим. ред.*

²⁾ См. по этому поводу, например, работы [65*, 66*]. — *Прим. ред.*

гости, но во многих кристаллических структурах топологически допустима (см. § 7).

Кульман-Вильсдорф и др. [33] недавно выдвинули теорию, в которой предполагается, что образование дислокаций за счет конденсации вакансий имеет место не только при росте, но также и при пластической деформации металлов. Образованные петли (*R*-дислокации) впоследствии действуют как источники Франка — Рида. Мы еще вернемся к этой интересной идее в гл. 14.

Как показали Биллиг [4] и Пеннинг [46] на германии, напряжения, возникающие из-за неоднородного охлаждения кристалла при росте, также могут привести к образованию большого числа дислокаций. В этих кристаллах наблюдается плотность дислокаций порядка 10^4 см^{-2} . Считают, что они возникают главным образом вследствие термических напряжений¹⁾. Механизм образования дислокаций напряжениями, возникающими вследствие неоднородного распределения температур, рассматривается в гл. 14 и 30, так как он относится к вопросам, связанным с пластической деформацией.

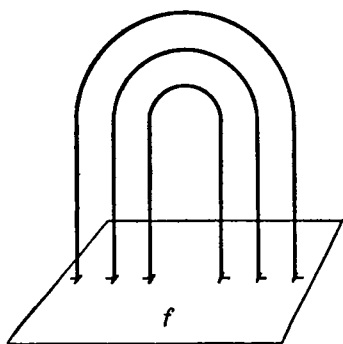
В гл. 23 показано, что в кристаллах, растущих из незначительно пересыщенных паров или растворов, может иметь место так называемый дислокационный механизм роста. Выращенный при таких условиях кристалл будет всегда содержать некоторое количество дислокаций. Что касается роста дислокаций из маленьких зародышей, то Холмон [30] на основе визуальных наблюдений показал, что в некоторых случаях дислокации образуются спонтанно при случайной встрече двух зародышей²⁾.

После опубликования этой работы появились отчеты конференции, посвященной росту и совершенству кристаллов [58], в которых собрано большое количество фак-

тов, касающихся образования дефектов при росте кристаллов.

В настоящее время считается вполне вероятным, что дислокации образуются тем или иным путем при росте кристаллов и, следовательно, они присутствуют в кристаллическом твердом теле. Тем не менее еще не выяснено, почему в кристаллах, подвергнутых пластической деформации, плотность дислокаций всегда на много порядков выше, чем в первоначально выращенном кристалле. Плотность дислокаций в металлах или ионных кристаллах при умеренных деформациях находится в пределах от 10^{10} до 10^{12} см^{-2} , а в гомеоплярных кристаллах — от 10^6 до 10^8 см^{-2} (см. гл. 7).

Это увеличение плотности дислокаций происходит за счет того, что при приложении деформирующего напряжения действует некоторый механизм размножения дислокаций, который приводит к тому, что для большинства кристаллов пластическая деформация является сравнительно легким процессом. Было предложено много схем подобного рода меха-



Фиг. 21. Вытянутые петли краевых дислокаций, перпендикулярные к поверхности роста кристалла *f* (Франк [23]). Петли образованы в результате захлопывания пересыщенных дисков вакансий, расположенных в плоскости петель.

¹⁾ Этот вопрос рассмотрен в работе Инденбома [59*].— Прим. ред.

²⁾ Многочисленные наблюдения подобного рода проводились также в работах [63*, 69*].— Прим. ред.

низма, но, так как они тесно связаны друг с другом, их можно иллюстрировать классической моделью источника Франка — Рида (фиг. 22)¹⁾.

Источник Франка — Рида образуется закрепленным на концах участком дислокации длины l . Закрепление препятствует перемещению всего этого участка в целом, но под действием приложенных сдвиговых напряжений он может выгибаться. Пусть на чисто краевую дислокацию действует напряжение сдвига τ , приложенное параллельно вектору Бюргерса этой дислокации. Как легко показать из условия равенства линейной энергии дислокации и приращения потенциальной энергии при движении под действием внешнего напряжения, равновесной формой такого участка дислокации является дуга. Радиус дуги определяется условием

$$\frac{Gb}{2R} = \tau.$$

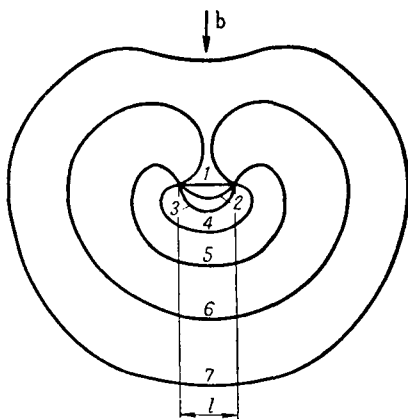
При

$$\tau = \frac{Gb}{l}$$

дуга принимает форму полукруга, а равновесие становится неустойчивым. При любом дальнейшем увеличении напряжения петля дислокации будет спонтанно расширяться, как это показано на фиг. 22. Боковые части петли, имеющие винтовые компоненты, движутся в стороны. Два участка дислокации противоположного знака (движущиеся в противоположных направлениях) с винтовыми компонентами, сближаясь позади источника, в конце концов могут взаимно уничтожиться. При этом источник дислокаций принимает первоначальный вид, и отщепляется самостоятельная замкнутая дислокационная петля, которая может свободно расширяться. Этот процесс может повторяться. Если ориентация источника дислокаций не чисто краевая, то рекомбинирующие участки не обязательно будут чисто винтовыми. Кроме того, если расположенные позади источника участки дислокации не лежат в одной и той же плоскости скольжения (это имеет место, например, в случае пересечения расширяющейся дислокацией перпендикулярной к ней дислокации), то полная аннигиляция обоих участков дислокации невозможна. Как показано в § 2 и § 5, п. 3, в этом случае (при аннигиляции) образуется ряд вакансий или межузельных атомов. Этот механизм образования точечных дефектов был впервые предложен Фриделем [26].

Источник Франка — Рида, вообще говоря, может дать неограниченное число дислокаций при условии, что локальное напряжение не уменьшается ниже *критического* значения

$$\tau_{кр.} = \frac{Gb}{l}. \quad (3.16)$$



Фиг. 22. Источник Франка — Рида.

Участок дислокации l длиной l с вектором Бюргерса b закреплен на концах. Когда прилагается касательное напряжение вдоль b , дислокация принимает форму 2, а затем критическую форму 3, которая достигается при некотором определенном напряжении. В дальнейшем слабое увеличение напряжения вызывает спонтанное расширение дислокации (положения 4, 5 и 6). В положении 6 два лежащих близко друг к другу участка с винтовой компонентой аннигилируют и образуются замкнутая петля 7 и первоначальная дислокация 1.

¹⁾ Механизм действия источников Франка — Рида хорошо пояснен в вводной статье сборника [70*]. — Прим. ред.

На самом деле, как это показано в гл. 7, число испускаемых дислокаций ограничено. При помощи такого простого механизма размножения и других тесно связанных с ним механизмов плотность дислокаций может быть легко увеличена при пластической деформации на несколько порядков.

Исходная дислокационная конфигурация в виде пространственной сетки дислокаций в кристаллах прекрасно согласуется с этой схемой размножения дислокаций, так как каждый элемент сетки в принципе может действовать как источник Франка — Рида. Узлы, в которых сходятся три (или более) дислокации, относительно мало подвижны вследствие различных кинематических свойств дислокаций и играют роль мест закрепления. Поведение отдельных участков сетки как источников Франка — Рида визуально наблюдалось в монокристаллах кремния, а также в некоторых ионных кристаллах (фото 3 [13, 2]). Хотя прямых наблюдений для металлов мало, действие в них источников, вероятно, аналогично. Кульман-Вильсдорф и Вильсдорф [34], исследуя сплавы меди, наблюдали несколько петель такой системы, которая, по-видимому, является источником Франка — Рида. Однако в последнее время на основании большого числа экспериментов было установлено, что сетка дислокаций, если она имеется в кристалле, играет лишь второстепенную роль в образовании источников дислокаций. По-видимому, существенную роль в образовании дислокаций играет поверхность, но природа этого явления пока еще не ясна.

§ 7. Типы дислокаций в различных кристаллических структурах

Имеется несколько факторов, которые ограничивают число различных типов дислокаций в реальных кристаллах. Первое ограничение касается возможных направлений дислокационных линий. Однако обычно оно не является жестким, за исключением того, что предпочтительными являются кристаллографические плоскости с малыми индексами. Следовательно, положение линии дислокации в плоскости скольжения, а отсюда и тип дислокации, трудно предсказать. Для различных направлений линейное натяжение, стремящееся максимально сократить дислокацию, приблизительно одинаково (количественные сравнения см. в работе [19]). Указанное выше преимущество для плоскостей с малыми индексами является также следствием влияния линейного натяжения: оно зависит от межатомных расстояний вдоль линии дислокации и в перпендикулярном к ней направлении и достигает минимума, когда межплоскостные расстояния, перпендикулярные к плоскости скольжения, максимально велики, что как раз и характеризует плоскости с малыми индексами. Линейное натяжение пропорционально квадрату вектора Бюргерса [см. формулу (3.7)], что значительно ограничивает выбор возможных векторов Бюргерса. Дислокации с произвольными векторами Бюргерса $\mathbf{b}$, которые могут расщепляться на две или более дислокаций с векторами Бюргерса $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ и т. д., будут устойчивыми в том случае, если

$$b^2 \leq b_1^2 + b_2^2 + \dots \quad (3.17)$$

В противном случае общая энергия системы будет уменьшаться за счет спонтанного расщепления дислокаций. Конечно, используя условие (3.17), нужно обращать внимание на незначительное отличие линейных натяже-

Таблица 3

**Векторы Бюргерса наиболее важных дислокаций
в некоторых кристаллических решетках**

Структура	Полная дислокация	Неполная дислокация
Простая кубическая	$\langle 100 \rangle$ $\langle 110 \rangle$ $\langle 111 \rangle$	Нет
Гранецентрированная кубическая	$\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ $\langle 100 \rangle$	$\frac{1}{6} \langle 112 \rangle$ (половинная дислокация типа Хейденрейха — Шокли) $\frac{1}{3} \langle 111 \rangle$ (сидячая дислокация Франка) $\frac{1}{6} \langle 110 \rangle$ (дислокация Коттрела — Ломера) $\frac{1}{6} \langle 114 \rangle$ (сидячая дислокация) и т. д.
Гексагональная плотно упакованная	$\frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ $\langle 0001 \rangle$ $\frac{1}{3} \langle 11\bar{2}3 \rangle?$	$\frac{1}{3} \langle 1\bar{1}00 \rangle$ (половинная дислокация) $\frac{1}{3} \langle 1011 \rangle$ и т. д.
Объемноцентрированная кубическая	$\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ $\langle 100 \rangle$	$\frac{1}{6} \langle 111 \rangle$ (двойникующая дислокация) $\frac{1}{3} \langle 111 \rangle$ то же $\frac{1}{6} \langle 112 \rangle$ » » и т. д.
Алмаза	$\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ $\langle 100 \rangle?$	$\frac{1}{6} \langle 112 \rangle$ (половинная дислокация) $\frac{1}{3} \langle 111 \rangle$ (сидячая дислокация) и т. д.
Хлористого натрия	$\langle 110 \rangle$ $\langle 100 \rangle$	
Хлористого цезия	$\langle 100 \rangle$ $\langle 110 \rangle?$ $\langle 111 \rangle?$	

ний отдельных компонентов при расщеплении. Условие (3.17) является только критерием для отбора векторов Бюргерса и не накладывает почти никаких ограничений на возможные типы дислокаций (краевые, винтовые.—*Ред.*).

Вторым жестким ограничением, налагаемым на вектор Бюргерса, является то, что он должен быть или вектором решетки, или непосредственно связан с ним. Выводы из всех этих ограничений для объемноцентрированной и гранецентрированной кубических решеток и для гексагональной плотно упакованной решетки сделали Франк и Николас [24] и Томпсон [57], а для структуры алмаза — Хорнстра [31]. Были исследованы также некоторые более сложные структуры. Во многих кристаллах, состоящих из атомов различных сортов, для исключения конфигураций, не согласующихся с системой сил связей (какими бы они ни были), необходимо выполнение дополнительных условий. В ионных кристаллах требование нейтральности также накладывает очень жесткие ограничения. Таким образом, каждая кристаллографическая структура имеет свой, присущий только ей, набор возможных типов дислокаций, и общие правила определения этих наборов нелегко указать.

В задачу этой книги не входит изложение подробной геометрии дислокаций даже для решеток, состоящих из атомов одного сорта. Для ознакомления с этим вопросом отсылаем читателей к книгам [48, 8]. Некоторые наиболее важные типы векторов Бюргерса, которые могут встретиться на практике в простых решетках, приведены в табл. 3, где $a \langle i, j, k \rangle$ обозначает вектор, длина которого равна a , с индексами кристаллографических осей (i, j, k) ; перед скобками стоит коэффициент, на который нужно умножить эти индексы, чтобы получить длину вектора.

Глава 4

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДЕФЕКТОВ РЕШЕТКИ

§ 1. Введение

В математической теории упругости дислокации и точечные дефекты, или, точнее, особенности упругого поля, которые можно рассматривать как прообразы этих дефектов кристалла, были предметом ряда классических исследований, выполненных между 1885 и 1910 гг. [30, 32]. Затем интерес к этому вопросу упал приблизительно до 1940 г., когда в связи с «открытием» дислокаций в кристаллах стало ясным, какую фундаментальную роль в физике кристаллов играют эти дефекты, и возникла необходимость в детальном изучении их упругих свойств. Полные изложения математической теории дефектов, содержащие как старые, так и современные результаты, немногочисленны и трудны для чтения. Укажем здесь на обзоры Набарро [25] и Зегера [28]. Эшелби [10] и Крёнер [19] излагают предмет с весьма общей точки зрения; мы вернемся к ней в § 5.

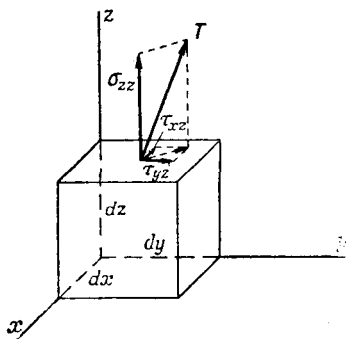
По изложенным причинам представилось целесообразным включить в эту книгу достаточно доступный обзор по указанным вопросам. Читатель, не интересующийся математическими подробностями, может опустить эту главу без ущерба для понимания остальной части книги. Мы начнем с краткого обзора основ математической теории упругости, после чего рассмотрим (следуя в основном Ляву [22]) простейшие особенности упругого поля в непрерывной среде, которые соответствуют элементарным точечным и линейным дефектам в кристаллах. После краткого отступления, посвященного особенностям более общего типа, мы обсудим в заключение такие свойства дефектов в дискретных атомных решетках, которые характерны также для соответствующих особенностей упругого поля в континууме. Вопросы, связанные с энергией дефектов, не будут рассматриваться (см. [5]).

§ 2. Классическая теория упругости

1. Напряжение и деформация

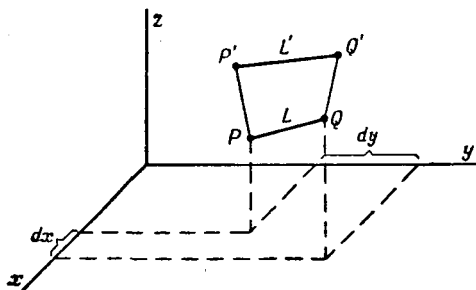
Рассмотрим бесконечно малый куб, ребра которого dx , dy и dz направлены вдоль осей прямоугольной системы координат (фиг. 23). При произвольном напряженном состоянии для каждой грани куба обычно существует векторная величина T размерности сила/площадь. Она определяется как предел отношения силы, с которой действует объем, находящийся вне поверхности куба, на объем внутри его поверхности,

к величине площади поверхности, когда последняя стремится к нулю. Величина T называется *усилием*, действующим на поверхность; она имеет три компоненты T_x , T_y и T_z . В равновесии T имеет в первом приближении одинаковую величину и противоположные знаки на противоположных гранях куба. Компоненты усилия на грани $dx dy$ называются *касательными напряжениями* τ_{xz} , τ_{yz} и *нормальным напряжением* σ_{zz} соответственно. Аналогично определяются напряжения для других граней. Напряженное состояние куба полностью определено девятью компонентами σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} и τ_{xz} , τ_{yz} , τ_{xy} , τ_{yx} , τ_{zx} , τ_{zy} , которые образуют тензор второго ранга P , что становится ясным, если исследовать их поведение при преобразованиях координат. Из фундаментального условия равенства нулю суммы моментов всех усилий на гранях (в пределе бесконечно малых размеров куба мы не рассматриваем объемных сил) следует, что тензор P симметричный. Таким образом, независимыми являются только шесть компонент тензора напряжения.



Ф и г. 23. К определению усилия T и компонент напряжения σ_{zz} , τ_{xz} и τ_{yz} .

Рассмотрим теперь две соседние точки P и Q внутри куба. Если приложить произвольное напряжение, то тело упруго деформируется, причем P смещается в точку P' , а Q — в точку Q' (фиг. 24). Оба смещения



Ф и г. 24. Переход в процессе деформации отрезка PQ в $P'Q'$. Компонентами PP' являются смещения u , v , w , компонентами QQ' — смещения u_1 , v_1 , w_1

можно описать *вектором смещения* с компонентами («смещениями») u , v , w для точки P (с исходными координатами x , y , z) и с компонентами u_1 , v_1 , w_1 для точки Q (с исходными координатами $x + dx$, $y + dy$, $z + dz$). Считая смещения дифференцируемыми функциями, имеем тогда

$$\begin{aligned} u_1 &= u + \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy + \frac{\partial u}{\partial z} dz + \dots, \\ v_1 &= v + \frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy + \frac{\partial v}{\partial z} dz + \dots, \\ w_1 &= w + \frac{\partial w}{\partial x} dx + \frac{\partial w}{\partial y} dy + \frac{\partial w}{\partial z} dz + \dots \end{aligned} \quad (4.1)$$

Расстояние между P и Q до деформации

$$dl = \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2},$$

а после деформации

$$dl' = \sqrt{(dx + u_1 - u)^2 + (dy + v_1 - v)^2 + (dz + w_1 - w)^2}.$$

Ограничиваясь в разложениях (4.1) членами с первыми производными, мы можем записать

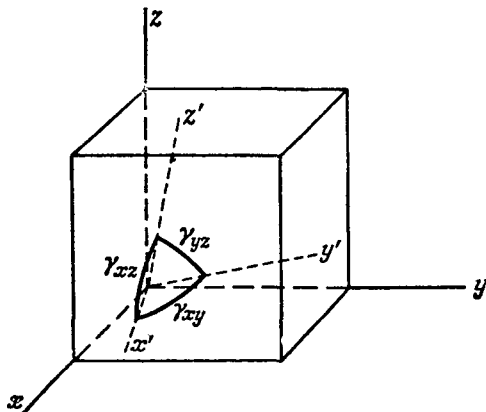
$$dl' = \sqrt{(1+2\varepsilon_{xx})dx^2 + (1+2\varepsilon_{yy})dy^2 + (1+2\varepsilon_{zz})dz^2 + 2\gamma_{yz}dydz + 2\gamma_{zx}dzdx + 2\gamma_{xy}dxdy}. \quad (4.2)$$

Здесь мы ввели компоненты деформации («деформации»)

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z}, \quad (4.3)$$

$$\gamma_{yz} = \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right), \quad \gamma_{zx} = \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right), \quad \gamma_{xy} = \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right).$$

Величины ε обозначают нормальные деформации (удлинения), а γ — касательные (сдвиговые) деформации. В литературе часто встречаются другие определения компонент деформации, отличающиеся на множитель 2



Ф и г. 25. Схема, иллюстрирующая смысл величин γ_{ij} . Последние являются косинусами углов между осями исходной ортогональной системы координат после деформации (пунктирные линии).

или $1/2$. Мы следуем определению Лява [22]. Из свойств преобразования следует, что симметричная совокупность E девяти компонент деформации $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}, 1/2\gamma_{yz}, 1/2\gamma_{zx}, 1/2\gamma_{xy}$ и добавочных компонент $1/2\gamma_{zy} = 1/2\gamma_{yz}, 1/2\gamma_{xz} = 1/2\gamma_{zx}, 1/2\gamma_{yx} = 1/2\gamma_{xy}$ обладает свойствами тензора второго ранга.

Легко видеть, что $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}$ и ε_{zz} представляют собой в первом приближении компоненты удлинения элемента длины PQ , в то время как γ_{ij} в том же приближении равны косинусам трех углов между осями координат с началом в точке P , которые до деформации были ортогональны (фиг. 25). Тензором деформации (4.3) можно пользоваться, конечно, только при малых деформациях ввиду принятого линейного приближения (изменение любой компоненты деформации должно быть всюду малым по сравнению с ее полной величиной). На тензор напряжения такое ограничение не накладывается.

Дифференцируя (4.3), нетрудно установить, что компоненты деформации должны удовлетворять так называемым условиям совместности

(условиям Сен-Венана)

$$\begin{aligned} 2 \frac{\partial^2 e_{xx}}{\partial y \partial z} &= -\frac{\partial^2 \gamma_{yz}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \gamma_{xz}}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \gamma_{xy}}{\partial x \partial z}, \\ \frac{\partial^2 \gamma_{yz}}{\partial y \partial z} &= \frac{\partial^2 e_{yy}}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 e_{zz}}{\partial y^2} \end{aligned} \quad (4.4)$$

(остальные четыре условия получаются циклической перестановкой x, y и z)

Опыт показывает, что при малых деформациях имеет место *закон Гука*, который в обобщенном виде выражается следующим образом: каждая компонента напряжения в любой точке тела является линейной функцией компонент деформации в этой точке. В общем случае анизотропного твердого тела эта линейная зависимость описывается тензором четвертого ранга констант упругости (см. гл. 1). Здесь мы ограничимся рассмотрением изотропного твердого тела, для которого связь напряжения и деформации сводится к хорошо известному виду

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{E} [\sigma_{xx} - \nu (\sigma_{yy} + \sigma_{zz})], \quad \gamma_{yz} = \frac{1}{G} \tau_{yz} \quad (4.5)$$

(остальные соотношения получаются циклической перестановкой).

Из трех входящих в (4.5) величин E , G и ν только две независимы, так как модуль Юнга (модуль нормальной упругости) E , модуль сдвига G и коэффициент Пуассона ν связаны соотношением

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}. \quad (4.6)$$

Нередко, особенно в теоретических работах, пользуются другими коэффициентами упругости, из которых наиболее важными являются коэффициенты Ламэ λ и μ , которые связаны с E , G и ν следующим образом:

$$E = \frac{\mu(3\lambda+2\mu)}{\lambda+\mu}, \quad G = \mu, \quad \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)}. \quad (4.7)$$

Если в изотропном твердом теле силы межатомного взаимодействия центральные, остается только одна независимая константа, поскольку в этом случае $\nu = 1/4$ ($\lambda = \mu$). В большинстве материалов $\nu \approx 0,3$.

Чтобы тело находилось в равновесии, напряжения должны удовлетворять известным условиям. Рассмотрим параллелепипед с центром в начале координат, ребра которого $2a$, $2b$ и $2c$ направлены параллельно осям координат. Компоненты напряжения в центре обозначим σ_{xx}^0 и т. д. На гранях $x = \pm a$ имеем

$$\sigma_{xx} = \sigma_{xx}^0 + \frac{\partial \sigma_{xx}^0}{\partial x} a + \frac{\partial \sigma_{xx}^0}{\partial y} b + \frac{\partial \sigma_{xx}^0}{\partial z} c + \dots$$

и аналогичные выражения для других компонент напряжения. Пусть на тело действует, кроме того, объемная сила f (размерности дин/см^3), ее компоненты в центре равны f_x^0 и т. д. Тогда в точке x, y, z имеем

$$f_x = f_x^0 + \frac{\partial f_x^0}{\partial x} x + \frac{\partial f_x^0}{\partial y} y + \frac{\partial f_x^0}{\partial z} z + \dots \text{ и т. д.}$$

¹⁾ Приведем еще выражение для модуля объемного сжатия k : $k = \lambda + \frac{2}{3} \mu = E/3(1-2\nu)$. — Прим. ред.

Для того чтобы тело в целом находилось в равновесии, результирующая сила должна равняться нулю. Эта сила имеет компоненты X , Y и Z , где

$$\begin{aligned} X = & \int \int \int \left[f_x^0 + \frac{\partial f_x}{\partial x} x + \frac{\partial f_x}{\partial y} y + \frac{\partial f_x}{\partial z} z \right] dx dy dz + \\ & + \int \int [\sigma_{xx}(x=a) - \sigma_{xx}(x=-a)] dy dz + \\ & + \int \int [\tau_{xy}(y=b) - \tau_{xy}(y=-b)] dz dx + \int \int [\tau_{xz}(z=c) - \tau_{xz}(z=-c)] dx dy. \end{aligned}$$

Аналогичные выражения имеют место для Y и Z . Полагая $X=Y=Z=0$ и используя предыдущие формулы, легко вывести следующие условия равновесия, которые должны выполняться в любой точке тела:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} + f_x &= 0, \\ \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} + f_y &= 0, \\ \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + f_z &= 0, \end{aligned} \quad (4.8)$$

или в тензорной записи¹⁾

$$\text{Div } P + f = 0. \quad (4.8a)$$

Второе условие равновесия, а именно равенство нулю результирующего момента, действующего на элемент объема, приводит к тому же уравнению, которое является, таким образом, необходимым и достаточным условием²⁾.

Условия равновесия могут быть выражены также через деформации. Вводя скалярную величину объемное расширение

$$e = \text{div } u = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} \quad (4.9)$$

и вектор поворотов, или вращение

$$\Omega = \frac{1}{2} \text{rot } u, \quad (4.10)$$

где u — вектор смещения с компонентами u , v , w , и используя соотношения (4.5) и (4.6), находим

$$\frac{1-v}{1-2v} \frac{\partial e}{\partial x} + \left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial y} - \frac{\partial \Omega_y}{\partial z} \right) + \frac{1}{2G} f_x = 0 \quad (4.11)$$

(остальные два соотношения получаются циклической перестановкой), или в векторной записи

$$\frac{1-v}{1-2v} \text{grad } e - \text{rot } \Omega + \frac{1}{2G} f = 0. \quad (4.11a)$$

2. Дифференциальные уравнения для напряжений и деформаций

Пятнадцать уравнений (4.3), (4.5) и (4.8) или (4.11) образуют (вместе с соответствующими граничными условиями) самосогласованную систему для полного определения пятнадцати величин u , v , w , ϵ_{xx} , ..., γ_{xy} , ..., σ_{xx} , ..., τ_{xy} , ... Путем дифференцирования и суммирования усло-

¹⁾ О дифференциальных операциях с тензорами теории упругости см. Лурье А. И., Пространственные задачи теории упругости. — М., 1955. — *Прим. ред.*

²⁾ Как указано выше, из условия равенства нулю результирующего момента следует, что тензор напряжений симметричный. — *Прим. ред.*

вия равновесия в деформациях могут быть приведены к виду

$$\begin{aligned}\Delta u + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial e}{\partial x} &= 0, \\ \Delta v + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial e}{\partial y} &= 0, \\ \Delta w + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial e}{\partial z} &= 0.\end{aligned}\quad (4.12)$$

В этом параграфе мы положим $\mathbf{f} = 0$ (объемные силы отсутствуют). Таким образом, из условий совместности мы получаем для напряжений *уравнения Бельтрами*

$$\begin{aligned}\Delta \sigma_{xx} + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} &= 0, \\ \Delta \sigma_{yy} + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial y^2} &= 0, \\ \Delta \sigma_{zz} + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial z^2} &= 0,\end{aligned}\quad (4.13)$$

из которых путем сложения находим

$$\Delta s = 0, \quad (4.13a)$$

где

$$s = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}.$$

Далее,

$$\begin{aligned}\Delta \tau_{yz} + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial y \partial z} &= 0, \\ \Delta \tau_{zx} + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial z \partial x} &= 0, \\ \Delta \tau_{xy} + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial x \partial y} &= 0.\end{aligned}\quad (4.136)$$

В качестве граничных условий обычно задаются в каждой точке поверхности тела смещения (u , v , w) или усилия на поверхности T . Если через $\mathbf{n}$ обозначить единичный вектор внешней нормали к поверхности, то *граничные условия* имеют вид

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{T}, \quad (4.14)$$

где $\mathbf{P}$ — тензор напряжений в точке поверхности. Записанное в компонентах уравнение (4.14) принимает вид

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} \cos \alpha + \tau_{xy} \cos \beta + \tau_{xz} \cos \gamma &= T_x, \\ \tau_{yx} \cos \alpha + \sigma_{yy} \cos \beta + \tau_{yz} \cos \gamma &= T_y, \\ \tau_{zx} \cos \alpha + \tau_{zy} \cos \beta + \sigma_{zz} \cos \gamma &= T_z,\end{aligned}\quad (4.14a)$$

где $\cos \alpha$, $\cos \beta$ и $\cos \gamma$ — направляющие косинусы нормали.

Очень часто усилия на поверхности равны нулю (ненапряженная поверхность).

3. Двумерные задачи

Если напряженное состояние зависит только от координат x и y , то условия равновесия (4.8) в отсутствие объемных сил принимают простой вид

$$\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial y} = 0.$$

Это позволяет ввести функции напряжений F и χ , такие, что

$$\sigma_{xx} = \frac{\partial^2 F}{\partial y^2}, \quad \sigma_{yy} = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}, \quad \tau_{xy} = -\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}, \quad \tau_{xz} = \frac{\partial \chi}{\partial y}, \quad \tau_{yz} = -\frac{\partial \chi}{\partial x}. \quad (4.15)$$

Можно показать, что все решения уравнений равновесия содержатся в этой записи.

Если, кроме того, $\tau_{xz} = \tau_{yz} = 0$, то достаточно сохранить одну функцию F . В этом случае мы имеем задачу о *плоском деформированном состоянии*. Уравнения Бельтрами (4.13а) принимают вид

$$\Delta' \sigma_{xx} + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 s'}{\partial x^2} + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 \sigma_{zz}}{\partial x^2} = 0,$$

$$\Delta' \sigma_{yy} + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 s'}{\partial y^2} + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 \sigma_{zz}}{\partial y^2} = 0, \quad \Delta' \sigma_{zz} = 0,$$

где

$$\Delta' = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

и $s' = \sigma_{xx} + \sigma_{yy}$. Складывая первые два уравнения и учитывая третье, получаем

$$\Delta' (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) = 0,$$

или, вводя F , согласно (4.15),

$$\Delta' \Delta' F = 0. \quad (4.16)$$

Это бигармоническое уравнение Эри для плоской деформации, а F называется функцией напряжений Эри. Она не содержит прямой информации относительно σ_{zz} , однако из (4.16) нетрудно получить, что в условиях плоской деформации автоматически выполняется

$$\sigma_{zz} = \nu (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}), \text{ откуда } \varepsilon_{zz} = 0.$$

В этом случае граничное условие (4.14а) может быть также выражено непосредственно через F . В самом деле, рассмотрим цилиндрическое тело с осью, совпадающей с осью z . Пусть l — текущая координата, измеряемая вдоль периметра сечения тела плоскостью xy от произвольной точки. Тогда

$$\cos \alpha = \frac{\partial y}{\partial l}, \quad \cos \beta = -\frac{\partial x}{\partial l}$$

и, подставляя (4.15) в (4.14а), получаем следующие условия для функции Эри F_b на границе

$$\frac{\partial^2 F_b}{\partial x \partial y} \frac{\partial y}{\partial l} + \frac{\partial^2 F_b}{\partial x^2} \frac{\partial x}{\partial l} = \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{\partial F_b}{\partial x} \right) = -T_y,$$

$$\frac{\partial^2 F_b}{\partial y^2} \frac{\partial y}{\partial l} + \frac{\partial^2 F_b}{\partial x \partial y} \frac{\partial x}{\partial l} = \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{\partial F_b}{\partial y} \right) = T_x.$$

Отсюда

$$\frac{\partial F_b}{\partial x} = - \int T_y dl + c_1, \quad \frac{\partial F_b}{\partial y} = \int T_x dl + c_2. \quad (4.17)$$

Если *единственными* отличными от нуля компонентами напряжения являются τ_{xz} и τ_{yz} , мы имеем двумерную задачу, являющуюся дополнительной по отношению к задаче о плоской деформации. Такой случай деформации соответствует так называемому *плоско-напряженному состоянию*.

нию. Напряжения при этом описываются функцией χ . Из (4.15) следует, что

$$\frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} = 0. \quad (4.18)$$

Уравнения Бельтрами (4.13б) сводятся к

$$\Delta' \tau_{xz} = 0, \quad \Delta' \tau_{yz} = 0. \quad (4.19)$$

Дифференцируя (4.18) по x и y соответственно и вычитая из (4.19), находим

$$\frac{\partial \tau_{xz}}{\partial y} - \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial x} = c, \quad (4.20)$$

где c — константа, не зависящая ни от x , ни от y . Пользуясь (4.18) и (4.15), находим наконец для рассматриваемой задачи уравнение теории потенциала

$$\Delta' \chi = -c, \quad (4.21)$$

где c определяется условиями задачи. Граничное условие для χ легко найти из условия, что результирующее касательное напряжение на границе направлено всюду по касательной. Поскольку

$$d\chi = -\tau_{xz} dy + \tau_{yz} dx,$$

имеем $d\chi_b = 0$, или $\chi_b = \text{const}$. Поскольку нас интересуют только производные от χ , можно приравнять эту константу нулю:

$$\chi_b = 0. \quad (4.22)$$

Этого нельзя делать в случае многосвязного тела. Здесь можно положить $\chi = 0$ только на одной из граничных поверхностей. В противном случае (4.22) будет выражать дополнительное условие, накладываемое на производные от χ .

§ 3. Особые точки в трехмерной задаче

Обычно появление особых точек (разрывов, или сингулярностей) функции распределения деформации приписывают действию *сосредоточенных сил*. Этим термином обозначают силы, не являющиеся ни объемными, ни поверхностными, а действующими только в *изолированных* точках, линиях или поверхностях. В этих местах условия совместности нарушаются и возникают разрывы. Мы рассмотрим здесь только случай силы, действующей в одной точке, и связанные с этим задачи. Начнем с уравнений равновесия (которые всегда остаются справедливыми) в форме (4.11а). Как и всякий вектор, объемную силу f (на единицу объема) можно представить через скалярный и векторный потенциалы:

$$f = -\text{grad } \Phi + \text{rot } \Psi; \quad (4.23)$$

тогда (4.11а) примет вид

$$\frac{1-\nu}{1-2\nu} \text{grad } e - \text{rot } \Omega = \frac{1}{2G} \text{grad } \Phi - \frac{1}{2G} \text{rot } \Psi. \quad (4.24)$$

Мы получим частное решение этого уравнения, полагая

$$\frac{1-\nu}{1-2\nu} e = \frac{1}{2G} \Phi, \quad \Omega = \frac{1}{2G} \Psi. \quad (4.25)$$

Из теории потенциала известно, что (4.23) равносильно

$$\Phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \iiint f(\mathbf{r}') \operatorname{grad} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\tau',$$

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \iiint f(\mathbf{r}') \times \operatorname{grad} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\tau',$$

где интегрирование производится по объему, в котором определена сила $\mathbf{f}$; $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$ обозначают радиусы-векторы. Если $\mathbf{f}$ определена только в малом элементе объема $d\tau'$ около начала и этот элемент стремится к нулю так, что предел

$$\lim_{d\tau' \rightarrow 0} \iiint \mathbf{f} d\tau = \mathbf{f}_0$$

(размерности силы) остается конечным, то

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \frac{\mathbf{f}_0 \cdot \mathbf{r}}{r^3}, \quad \Psi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{\mathbf{f}_0 \times \mathbf{r}}{r^3},$$

откуда

$$e = \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{1}{8\pi G} \frac{\mathbf{f}_0 \cdot \mathbf{r}}{r^3},$$

$$\Omega = \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{1}{8\pi G} \frac{\mathbf{f}_0 \times \mathbf{r}}{r^3}. \quad (4.26)$$

Отсюда легко найти вектор смещения, равный

$$\mathbf{u} = \frac{1}{16\pi G} \left\{ \frac{3-4\nu}{1-\nu} \frac{\mathbf{f}_0}{r} + \frac{1}{1-\nu} \frac{(\mathbf{f}_0 \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r}}{r^3} \right\} + \text{постоянный вектор}. \quad (4.27)$$

Эта формула описывает смещения в теле при действии силы $\mathbf{f}_0$ на одну только точку (расположенную в начале координат).

Рассмотрим несколько частных случаев формулы (4.27).

а. Сила $\mathbf{f}_0$ направлена вдоль оси x и приложена в начале. Компоненты смещения равны

$$u_{0x} = \frac{1}{16\pi G} \frac{1}{1-\nu} f_0 \left(\frac{x^2}{r^3} + \frac{3-4\nu}{r} \right),$$

$$v_{0x} = \frac{1}{16\pi G} \frac{1}{1-\nu} f_0 \frac{xy}{r^3},$$

$$w_{0x} = \frac{1}{16\pi G} \frac{1}{1-\nu} f_0 \frac{xz}{r^3}. \quad (4.28)$$

б. Две равные противоположно направленные силы $\mathbf{f}_0 = \mathbf{g}_0/h$ вдоль оси x , приложенные в точках $(0, 0, 0)$ и $(h, 0, 0)$ в предельном случае $h \rightarrow 0$, причем $h\mathbf{f}_0 \rightarrow \mathbf{g}_0$ (пара сил величины $\mathbf{g}_0$ с нулевым моментом). Имеем

$$u_{dx} = \lim_{h \rightarrow 0} h \frac{\delta u_{0x}}{h} = \frac{1}{16\pi G} \frac{1}{1-\nu} g_0 \left\{ (4\nu-1) \frac{x}{r^3} - 3 \frac{x^3}{r^5} \right\},$$

$$v_{dx} = \lim_{h \rightarrow 0} h \frac{\delta v_{0x}}{h} = \frac{1}{16\pi G} \frac{1}{1-\nu} g_0 \left(\frac{y}{r^3} - \frac{3x^2y}{r^5} \right),$$

$$w_{dx} = \lim_{h \rightarrow 0} h \frac{\delta w_{0x}}{h} = \frac{1}{16\pi G} \frac{1}{1-\nu} g_0 \left(\frac{z}{r^3} - \frac{3x^2z}{r^5} \right). \quad (4.29)$$

в. Три пары сил с нулевыми моментами, каждая величины $\mathbf{g}_0$, приложенные в начале вдоль трех координатных осей (центр сжатия или растяжения).

Имеем просто $u_c = u_{dx} + u_{dy} + u_{dz}$ и т. д., где u_{dy} обозначает x -компоненту смещения от пары сил с нулевым моментом, направленной вдоль оси y и т. п. Путем непосредственного суммирования находим

$$u_c = \frac{g_0}{8\pi G} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{x}{r^3}, \quad v_c = \frac{g_0}{8\pi G} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{y}{r^3}, \quad w_c = \frac{g_0}{8\pi G} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{z}{r^3}, \quad (4.30a)$$

или

$$\mathbf{u} = -\frac{g_0}{8\pi G} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \text{grad} \frac{1}{r}. \quad (4.30b)$$

Эти выражения можно также получить, если заметить, что, во-первых,

$$u_c \rightarrow h \left(\frac{\partial u_{0x}}{\partial x} + \frac{\partial u_{0y}}{\partial y} + \frac{\partial u_{0z}}{\partial z} \right)$$

(и два других соотношения, получаемые циклической перестановкой) и, во-вторых, согласно (4.27) или (4.28),

$$u_{0z} = w_{0x}, \quad u_{0y} = v_{0x}, \quad v_{0z} = w_{0y}.$$

Следовательно,

$$u_c \rightarrow h \left(\frac{\partial u_{0x}}{\partial x} + \frac{\partial v_{0x}}{\partial y} + \frac{\partial w_{0x}}{\partial z} \right) = h(\text{dil})_x \text{ и т. д.} \quad (4.31)$$

Здесь $(\text{dil})_{x,y,z}$ обозначает расширения, обусловленные силами, направленными соответственно вдоль осей x, y, z и приложенными в начале. Согласно (4.26), эти расширения равны

$$(\text{dil})_{x,y,z} = \frac{1}{8\pi G} \frac{1-2\nu}{1-\nu} f_0 \frac{(x,y,z)}{r^3},$$

откуда сразу получается формула (4.30). В полярных координатах компоненты смещения равны

$$u_{cr} = \frac{g_0}{8\pi G} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{1}{r^2}, \quad u_{c\varphi} = u_{c\theta} = 0. \quad (4.32)$$

Следовательно, имеется только радиальное смещение, не зависящее от φ и θ . Нетрудно установить, что на поверхности сферы, окружающей начало, усилие направлено по радиусу.

Напряжения и деформации вокруг центра убывают обратно пропорционально третьей степени расстояния:

$$\begin{aligned} \epsilon_{rr} &= -2\epsilon_{\varphi\varphi} = -2\epsilon_{\theta\theta} = \frac{g_0}{8\pi G} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{1}{r^3}, \\ \sigma_{rr} &= -2\sigma_{\varphi\varphi} = -2\sigma_{\theta\theta} = \frac{g_0}{\pi} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{1}{r^3}. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Все остальные компоненты равны нулю.

Рассмотренное деформированное состояние является, очевидно, упругой моделью замещающего примесного атома или вакансии в кристалле, а в первом приближении также и межузельного атома, хотя поле напряжений последнего сильно анизотропно ([19], § 31). Как показал Эшелби [9], выражение (4.30) неприменимо в случае тела конечных размеров со свободной (ненагруженной) поверхностью. Условие равенства нулю усилий на поверхности требует добавления к (4.33) сил изображения. Изменение объема бесконечного тела в соответствии с выражениями (4.30) равно

$$\Delta V = \frac{g_0}{2G} \frac{1-2\nu}{1-\nu}. \quad (4.34)$$

Радиус r_0 гипотетической полости, окружающей дефект, согласно (4.32), увеличивается на величину $(g_0/8\pi G)(1-2\nu)/[(1-\nu)r_0^2]$.

Это увеличение объема равно увеличению объема всего тела, так как расширение, являясь, согласно (4.9), дивергенцией от $\text{grad } 1/r$, всюду равно нулю.

Силы изображения, согласно [9], уменьшают это изменение объема на постоянный множитель

$$\gamma = \frac{1-\nu}{1+\nu}. \quad (4.35)$$

В кристаллах локальное расширение возникает, например, при замене атома радиуса r_0 примесным атомом, радиус которого в $1+\varepsilon$ раз больше. Тогда

$$\Delta V = \frac{4}{3} \pi \varepsilon r_0^3.$$

Как следует из (4.34) с учетом поправочного множителя γ , в этом случае величина пары сил g_0 равна

$$g_0 = \frac{8\pi}{3} G \frac{1+\nu}{1-2\nu} \varepsilon r_0^3. \quad (4.36)$$

Во многих случаях искажение тела несимметрично, и упругое поле лучше описывать путем суперпозиции трех взаимно перпендикулярных неравных пар сил с нулевыми моментами.

В рассмотренных выше случаях «а», «б» и «в» начало координат является особой точкой, поскольку в нем смещения, а также напряжения и деформации становятся бесконечно большими. Поэтому эта точка должна быть исключена из рассмотрения. Другими словами, особую точку следует поместить в некоторую полость. На достаточном расстоянии от этой полости напряжения, деформации и смещения являются однозначными, непрерывными и дифференцируемыми функциями, с которыми можно оперировать без затруднений.

Иное положение имеет место в случае особых точек в двумерной задаче, к рассмотрению которой мы переходим.

§ 4. Особые точки в двумерной задаче

В принципе рассмотрение двумерной задачи можно вести как в предыдущем параграфе и снова начать с двух взаимно перпендикулярных пар сил, приложенных в одной точке (или с трех пар сил, приложенных к прямой). Однако векторный формализм не позволяет выявить некоторые особенности, которые нам следует рассмотреть. Поэтому мы применим, следуя Ляву, более изящный и мощный метод исследования двумерных задач¹⁾. Рассмотрим сначала задачи плоской деформации.

1. Плоско-деформированное состояние

В отсутствие объемных сил условия равновесия (4.11) имеют вид

$$\frac{1-\nu}{1-2\nu} \frac{\partial e}{\partial x} + \frac{\partial \Omega}{\partial y} = 0, \quad \frac{1-\nu}{1-2\nu} \frac{\partial e}{\partial y} - \frac{\partial \Omega}{\partial x} = 0, \quad (4.37)$$

¹⁾ О применении методов теории функций комплексного переменного к задачам теории упругости см. [33*, 34*].— *Прим. ред.*

поскольку вектор Ω имеет только одну компоненту $\Omega = \Omega_z$. Уравнения (4.37) выражают тот факт, что комплексная функция

$$\Sigma = \frac{1-\nu}{1-2\nu} e + i\Omega$$

является аналитической функцией своего аргумента $x + iy$. Из них следуют, конечно, соотношения

$$\Delta' e = 0, \quad \Delta' \Omega = 0.$$

Выберем в качестве Σ функцию, имеющую простой полюс в начале

$$\Sigma = \frac{A}{x + iy}. \quad (4.38)$$

Полагая $\varrho = \sqrt{x^2 + y^2}$, $\theta = \arctg y/x$, имеем

$$e = \frac{1-2\nu}{1-\nu} A \frac{x}{\varrho^2}, \quad \Omega = -A \frac{y}{\varrho^2}.$$

Отсюда после небольших вычислений находятся компоненты смещения

$$\begin{aligned} u &= A \ln \varrho + \frac{A}{2(1-\nu)} \frac{y^2}{\varrho^2} + \frac{\partial p}{\partial x}, \\ v &= \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} A \theta - \frac{A}{2(1-\nu)} \frac{xy}{\varrho^2} + \frac{\partial p}{\partial y}, \end{aligned} \quad (4.39)$$

где p — произвольная гармоническая функция от x и y (так что $\Delta' p = 0$).

Отличительной особенностью выражения (4.39) для v является *многозначность* этой функции. При обходе по замкнутому контуру вокруг начала смещение в направлении y увеличивается на множитель

$$\frac{1-2\nu}{1-\nu} \pi A.$$

Далее, u -компонента смещения имеет логарифмическую расходимость в начале координат. Эта трудность легко устраняется, если поместить начало координат в небольшую полость внутри тела. Чтобы получить решение, имеющее ясный физический смысл, мы можем попытаться избавиться также от многозначности путем надлежащего выбора функции p . Для этого мы должны положить

$$\frac{\partial p}{\partial y} = -\frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} A \theta,$$

а поскольку p — гармоническая функция, должно быть

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} A \ln \varrho.$$

«Исправленные» таким образом компоненты смещения имеют вид

$$\begin{aligned} u' &= \frac{3-4\nu}{2(1-\nu)} A \ln \varrho + \frac{A}{2(1-\nu)} \frac{y^2}{\varrho^2}, \\ v' &= -\frac{A}{2(1-\nu)} \frac{xy}{\varrho^2}. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Если на основании (4.40) вычислить напряжения при помощи формул (4.3) и (4.5), а затем определить результирующее усилие на поверхности полости, окружающей начало координат, то окажется, что это усилие представляет собой силу величины $2\pi A$, действующую в отрицательном направлении оси x . Мы приходим, таким образом, к двумерному аналогу

задачи «а» из § 3 о силе, приложенной к точке. Пользуясь этим решением, можно рассмотреть центр сжатия или расширения.

Если взять в качестве Σ функцию

$$\Sigma = B \ln(x + iy) \quad (4.41)$$

с логарифмической расходимостью в начале, то мы получим другую многозначную функцию смещения. Вычисления дают

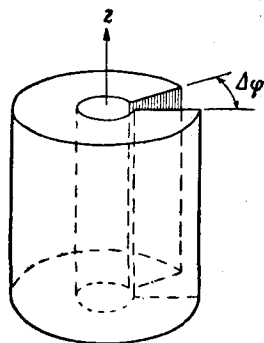
$$\begin{aligned} u &= B(x \ln \varrho - x) - \frac{3-2\nu}{2(1-\nu)} B y \theta + \frac{\partial p}{\partial x}, \\ v &= \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} B(x\theta - y) - \frac{\nu}{1-\nu} B y \ln \varrho + \frac{\partial p}{\partial y}. \end{aligned} \quad (4.42)$$

В этом случае обе компоненты смещения многозначны и путем подбора функции p нельзя сделать их обе однозначными.

Мы не будем рассматривать полюсы Σ более высокого порядка и другие особые точки. Такие сингулярности дают расходящиеся на бесконечности напряжения и деформации.

В (4.39) мы устранили многозначность путем надлежащего выбора функции p . Возникает вопрос, необходима ли такая операция, чтобы получить решение, имеющее физический смысл? Поскольку всегда приходится исключать из рассмотрения малую полость вокруг начала координат, двумерные функции деформации с сингулярностями описанного типа применимы к *многосвязным* телам. Примером может служить прямой цилиндр с осью z , вдоль которой просверлено сквозное отверстие. Однако в таких многосвязных телах условие однозначности компонент смещения необязательно. Рассмотрим, например, пустотелый цилиндр (фиг. 26), из которого удален тонкий сектор, ограниченный двумя плоскостями, проходящими через ось цилиндра и образующими угол $\Delta\varphi$, после чего образовавшаяся щель закрыта. Цилиндр находится в *исходном напряженном состоянии*, характеризуемом многозначной тангенциальной компонентой вектора смещения. Разрыв равен $\varrho\Delta\varphi$, где ϱ — расстояние от оси. Это напряженное состояние физически вполне осуществимо. Деформации всюду однозначны, а напряжения полностью определены. Можно показать, что рассмотренный случай описывается сингулярностью вида (4.42), причем

$$B = \frac{\Delta\varphi}{2\pi}.$$



Фиг. 26. Логарифмическая особенность, описываемая выражениями (4.42).

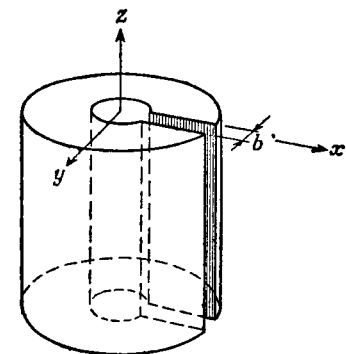
Сингулярность с полюсом (4.38) может также описывать некоторое деформированное состояние полого цилиндра. Полагая в (4.39) $p=0$ (так как теперь не требуется устранять многозначность), мы видим, что смещение v в направлении y увеличивается на $4\pi(1-2\nu)/(1-\nu)$ при каждом полном обходе по контуру, охватывающему ось цилиндра. Этот скачок смещения, который мы в дальнейшем обозначим через b , очевидно, не зависит от ϱ . Такое деформированное состояние реализуется, если из полого цилиндра удалить часть материала, ограниченную на этот раз не *аксиальными* плоскостями, а двумя *параллельными* плоскостями, перпендикуляр-

ными к оси y и отстоящими друг от друга на расстоянии b , и затем вновь соединить поверхности разреза (фиг. 27).

Деформации, изображенные на фиг. 26 и 27, Вольтерра назвал *дисторсиями*, а Ляв — *дислокациями*. Вторая из них, характеризующаяся *постоянной величиной смещения* b , впоследствии получила название *краевой дислокации*¹⁾. Хотя ее вектор смещения на бесконечности логарифмически расходится, деформации, являясь производными от смещения, остаются регулярными. Ту же самую краевую дислокацию можно получить, разрезая стенку цилиндра не параллельно оси x , а производя какой-либо другой радиальный разрез, смещая края разреза на ту же величину b в том же направлении y путем удаления или добавления материала и соединяя затем края разреза. В частном случае, когда разрез параллелен оси y , достаточно только сдвинуть поверхности разреза *без* удаления или добавления материала. Таким образом, краевую дислокацию можно характеризовать либо радиальным сдвигом частей цилиндра вдоль разреза, парал-

лельного «вектору смещения» дислокации, либо слоем материала, добавленным в радиальный разрез, перпендикулярный к вектору смещения. Ориентация разреза, очевидно, не играет роли.

Сказанное выше не справедливо для дислокации, описываемой логарифмической сингулярностью (4.41), которую иногда называют *поворотной дислокацией*. Как следует из нашего обсуждения схемы на фиг. 26, в этом случае разрывы функций смещения вдоль осей x и y зависят от ориентации разреза; более того, эти разрывы пропорциональны расстоянию от оси цилиндра и компоненты напряжения (а не только смещения) логарифмически расходятся на бесконечности. По последним двум причинам эти дис-



Фиг. 27. Особенность в виде полюса, описываемая формулой (4.38).

локации не представляют интереса для физики кристаллов (см., однако, гл. 19). Напротив, краевая дислокация имеет большое значение, что связано с ее особенно простыми свойствами.

Напряжения вокруг краевой дислокации можно получить путем дифференцирования (4.39), положив $p=0$. На поверхности цилиндра конечных размеров эти напряжения вызывают не равные нулю усилия. На торцевых плоскостях σ_{zz} вызывает нормальное давление или натяжение $[(2\nu/(1-2\nu))(Gb\bar{x}/q^2)$, а на цилиндрических поверхностях возникают нормальные давления $[2/(1-2\nu)](Gb\bar{x}/q^2)$. Чтобы получить напряжения вокруг дислокации в свободном цилиндре *конечных* размеров, мы должны наложить на поле смещений (4.39) другое однозначное смещение, с которым связано напряжение, компенсирующее на поверхности упомянутые выше усилия. Эти дополнительные смещения зависят от формы тела, и получение правильных выражений для них сводится в значительной мере к отгадыванию решения задачи. Это привело к тому, что в ранних работах ряд авторов предлагал различные выражения для функции напряжения краевой дислокации [29, 16, 2]. Ниже мы обсудим более общий подход к этой задаче [25].

¹⁾ В переводных книгах эту дислокацию иногда неудачно называют линейной дислокацией. — Прим. ред.

Располагая имеющимися уже у нас сведениями об особенностях напряжений вокруг краевой дислокации, мы можем попытаться найти общее выражение для функции напряжений Эри, с помощью которой определяются искомые напряжения в ограниченной среде при условии, что результирующее усилие на всей наружной поверхности равно нулю. Типичные особенности поля напряжений можно выразить формулой $\sigma = A f(\theta)/\varrho$, где $f(\theta)$ — безразмерная функция только от азимута, а A — численный множитель размерности дин/см . Поскольку компоненты напряжения являются вторыми производными от функции напряжений, ясно, что она должна иметь вид

$$F = (Bx + Cy) \ln \frac{\varrho}{c} + (Dx + Ey) \theta, \quad (4.43)$$

где c — произвольная постоянная размерности длины, а константы B, C, D, E имеют размерность дин/см . Из граничных условий (4.17) следует с помощью инверсии, что *результирующее* усилие на любой замкнутой границе, охватывающей начало, равно [в обозначениях формулы (4.17)]

$$T_{ry} = - \oint \frac{d}{dl} \left(\frac{\partial F_b}{\partial x} \right) dl \quad \text{и} \quad T_{rx} = \oint \frac{d}{dl} \left(\frac{\partial F_b}{\partial y} \right) dl,$$

где F_b — значение функции F (4.43) на границе. В эти контурные интегралы дают вклад только такие слагаемые F , которые имеют многозначные первые производные. Следовательно, только второе слагаемое F определяет результирующее усилие. Поскольку оно должно исчезать на границе, D и E должны быть равны нулю. Поворачивая систему координат в плоскости xy , мы можем, далее, исключить одну из констант B и C , например C ; тогда для функции напряжений, описывающей напряжения около краевой дислокации, направленной вдоль оси z , получаем выражение

$$F = Bx \ln \frac{\varrho}{c}.$$

Дифференцируя, находим, что v действительно опять оказывается многозначной функцией с разрывом $b = 2\pi(1-v)B/G$. Выражая B через мощность b дислокации, можем написать

$$F = \frac{Gb x}{2\pi(1-v)} \ln \frac{\varrho}{b}, \quad (4.44)$$

где положено $c = b$, поскольку такой выбор произвольной постоянной теперь обоснован. Выражение (4.44) фактически совпадает с функцией напряжений, которую Бюргерс вывел другим путем [2] (исследуя аналогию с гидродинамической вихревой линией). Из (4.44) можно получить следующие выражения для компонент напряжений и смещений вокруг краевой дислокации в безграничной среде:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= -\frac{Gb}{2\pi(1-v)} \frac{x(x^2 - y^2)}{\varrho^4}, & \sigma_{yy} &= \frac{Gb}{2\pi(1-v)} \frac{x(x^2 + 3y^2)}{\varrho^4}, \\ \sigma_{zz} &= \frac{2vGb}{\pi(1-v)} \frac{xy^2}{\varrho^4}, & \tau_{xy} &= \frac{Gb}{2\pi(1-v)} \frac{y(x^2 - y^2)}{\varrho^4}, \\ \tau_{xz} &= \tau_{yz} = 0 \end{aligned} \quad (4.45)$$

и

$$\begin{aligned} u &= \frac{1-2v}{4\pi(1-v)} b \ln \frac{\varrho}{b} - \frac{1}{4\pi(1-v)} b \frac{x^2}{\varrho^2}, \\ v &= -\frac{1}{4\pi(1-v)} b \frac{xy}{\varrho^2} + \frac{b}{2\pi} \operatorname{arctg} \frac{y}{x}. \end{aligned} \quad (4.46)$$

2. Плоско-напряженное состояние

Остается еще исследовать, существуют ли аналогичные особенности упругого поля в случае плоско-напряженного состояния. В принципе этот случай гораздо проще, так как единственными неисчезающими компонентами напряжения являются τ_{xz} и τ_{yz} . Нетрудно найти простую комплексную аналитическую функцию напряжений. Она имеет вид

$$\Theta = t_x + it_y, \quad (4.47)$$

где

$$t_x = \tau_{yz}, \quad t_y = \tau_{xz} - cy,$$

причем c обозначает постоянную, которая пока произвольна. Тогда, согласно (4.18) и (4.20),

$$\frac{\partial t_x}{\partial x} = \frac{\partial t_y}{\partial y}, \quad \frac{\partial t_x}{\partial y} = -\frac{\partial t_y}{\partial x}.$$

Полагая

$$\Theta = \frac{A}{x+iy},$$

так что Θ имеет простой полюс в начале координат, имеем

$$\tau_{xz} = -\frac{Ay}{x^2+y^2} + cy, \quad \tau_{yz} = \frac{Ax}{x^2+y^2}. \quad (4.48)$$

Ф и г. 28. Особенность поля напряжений, описываемая выражением (4.49).

Поскольку

$$\tau_{xz} = G\gamma_{xz} = G \frac{\partial w}{\partial x}$$

и

$$\tau_{yz} = G \frac{\partial w}{\partial y},$$

то, принимая для τ_{xz} и τ_{yz} выражения (4.48), находим, что функция смещений w существует только тогда, когда $c=0$. В этом случае получаем

$$w = -\frac{A}{G} \operatorname{arctg} \frac{y}{x}, \quad (4.49)$$

т. е. снова многозначную компоненту смещения с вычетом (разрывом) $b = -2\pi A/G$. Компоненты деформации равны

$$\gamma_{xz} = \frac{b}{2\pi} \frac{y}{x^2}, \quad \gamma_{yz} = -\frac{b}{2\pi} \frac{x}{x^2}. \quad (4.50)$$

Деформированное состояние похоже на состояние, полученное для краевой дислокации, поскольку и здесь напряжение и деформация обратно пропорциональны расстоянию. Дислокация рассмотренного типа называется *винтовой*. Ее можно наглядно представить, если в цилиндрической оболочке сделать радиальный разрез, ограниченный двумя параллельными плоскостями (как и в случае краевой дислокации), но на этот раз производить сдвиг одной плоскости относительно другой в направлении, *параллельном* оси, после чего соединить поверхности разреза (фиг. 28). Ориентация плоскости разреза здесь также роли не играет.

Логарифмическая особенность в случае плоского деформированного состояния имеет свою аналогию и в рассмотренном здесь случае. Она соответствует многозначной функции смещения с переменным вычетом и с логарифмической расходимостью смещения на бесконечности.

§ 5. Континуальная теория дислокаций

1. Дислокации как источники внутренних напряжений

Подобно так называемым термическим деформациям (возникающим в результате неравномерного теплового расширения), дислокации можно рассматривать как источники внутренних напряжений [10]. Возникающие в этих случаях деформации отличаются от вызванных внешними напряжениями тем, что условия совместности (4.4) выполняются не всюду. В источниках внутренних напряжений они нарушаются.

При описании деформированного состояния материала можно в принципе следовать двумя путями, исходя либо из уравнений равновесия (4.8), либо из уравнений совместности (4.4). Введение *функций смещений* $u(u, v, w)$, удовлетворяющих условиям совместности, равносильно принятию условий равновесия за основу при определении напряжений. Преимущество этого пути состоит в том, что легко учесть наличие внешней силы $\mathbf{f}$ [см. (4.8)]; однако, если условия совместности выполнены не везде, этот метод менее пригоден. Именно по этой причине в предыдущих параграфах мы избрали второй путь, введя *функции напряжений*. Разумеется, напряжения удовлетворяют условиям равновесия (по своему определению), и смещения находятся теперь из уравнений совместности с учетом возможных особенностей.

Были сделаны попытки заменить малообоснованный метод отыскания решений уравнения Эри, использованный в § 4, более индуктивным методом. Для этого надо было описать на математическом языке уравнений совместности наличие в поле деформаций особенностей типа дислокаций. Первый шаг в этом направлении сделал Най [26]. Билби, Буллоу и Смит [1] и Крёнер [17] вывели фундаментальное уравнение (4.54) (см. ниже) современной континуальной теории дислокаций, получившей впоследствии широкое развитие [10, 18, 19]¹⁾. Ниже мы изложим метод Крёнера, следуя его книге [19]. В обзоре Эшелби [10] больше внимания уделяется работам английских авторов.

Будем пользоваться тензорной записью, применявшейся нами уже выше, например в уравнении (4.8а). Подробности использования такой записи можно найти в учебниках (см., например, [24]); приведем здесь только основные определения, которые потребуются нам в этом параграфе. Пусть γ есть совокупность девяти компонент

$$\gamma \equiv \begin{pmatrix} \gamma_{xx} & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{yx} & \gamma_{yy} & \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} & \gamma_{zy} & \gamma_{zz} \end{pmatrix}.$$

Если они удовлетворяют известным правилам преобразований (при преобразованиях координат. — *Ред.*), то говорят, что γ_{ij} образуют тензор второго ранга. *Скалярное умножение* γ на произвольный вектор $\mathbf{V}$ дает другой вектор

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{W} &= \gamma \cdot \mathbf{V} = \sum_{ij} \gamma_{ij} V_i \mathbf{a}_j \\ \mathbf{W}' &= \mathbf{V} \cdot \gamma = \sum_{ij} \gamma_{ji} V_i \mathbf{a}_j = \gamma^* \mathbf{V} \end{aligned} \right\} \quad i, j = x, y, z,$$

¹⁾ На русском языке см., например, [35*]. — *Прим. ред.*

где $\gamma_{ij}^* = \gamma_{ji}$ — компоненты сопряженного тензора, $\mathbf{a}_{i,j,k}$ — орты декартовой системы координат. Векторное умножение γ на вектор $\mathbf{V}$ дает тензор с компонентами

$$(\gamma \times \mathbf{V})_{kj} = \left[\sum_l (\gamma_{jl} V_l) \mathbf{a}_k - \sum_l (\gamma_{kl} V_l) \mathbf{a}_j \right].$$

Поле любого тензора второго ранга можно символически представить при помощи вектора $\mathbf{F}$

$$\gamma = a_x \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial x} + a_y \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial y} + a_z \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial z},$$

где

$$\gamma_{ij} = \frac{\partial F_j}{\partial x_i}.$$

Заменяя в приведенных формулах произвольный вектор $\mathbf{V}$ оператором ∇ с компонентами

$$\frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{\partial}{\partial y}, \quad \frac{\partial}{\partial z},$$

мы получаем

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \gamma &\equiv \text{Div } \gamma = \gamma^* \cdot \nabla, \\ (\nabla \times \gamma) &\equiv \text{Rot } \gamma = -(\gamma^* \times \nabla). \end{aligned}$$

Прописные буквы в символах Div и Rot указывают на отличие этих дифференциальных операторов от известных операторов div и rot , действующих на вектор.

Переходя обычным методом от дифференциальных соотношений к интегральным, мы получаем обобщенные теоремы Гаусса

$$\iint \gamma \cdot d\mathbf{A} = \iiint \text{Div } \gamma \cdot d\mathbf{v}$$

и Стокса

$$\oint \gamma \cdot d\mathbf{s} = \iint \text{Rot } \gamma \cdot d\mathbf{A},$$

где ds , $d\mathbf{A}$ и $d\mathbf{v}$ обозначают соответственно элементы длины, площади и объема.

2. Описание дефектов

Кренер ввел тензор дисторсии β , описывающий деформированное состояние тела при наличии внутренних напряжений. Тензор β определяется следующим образом. Разделим тело мысленно на малые элементарные объемы, которые удерживаются в деформированном состоянии (воображаемыми) усилиями, приложенными к поверхности. Затем эти усилия снимаются и элементарные объемы релаксируют на величину, равную и противоположную по знаку исходной дисторсии. Полная дисторсия тела складывается из упругой части β_E и пластической части β_P , обусловленных дислокациями:

$$\beta = \beta_E + \beta_P. \quad (4.51)$$

Помимо деформаций, величины β содержат также повороты решетки. Условия совместности (4.4) выражают требование, чтобы сплошность тела

в деформированном состоянии нигде не нарушалась. В тензорной форме их можно представить в виде

$$\text{Rot } \beta = 0. \quad (4.52)$$

Вводя обозначение

$$\text{Rot } \beta_E = \alpha, \quad (4.53)$$

имеем

$$\alpha = -\text{Rot } \beta_P. \quad (4.54)$$

Определенный согласно (4.53) тензор α связан с распределением дислокаций в теле; он равен нулю, если совсем нет дислокаций (дисторсия не имеет пластической компоненты)¹⁾. По определению,

$$\text{Div } \alpha = 0, \quad (4.55)$$

(так как $\text{Div Rot} \equiv 0$).

Можно показать, что α есть *плотность дислокаций*, определяемая соотношением

$$\alpha_{ij} = \lim \frac{\Delta b_j}{\Delta F_i}, \quad (4.56)$$

где ΔF_i — элементарная площадка, перпендикулярная i -й оси, а Δb_j — j -я компонента результирующего вектора Бюргерса всех дислокаций, проходящих через эту площадку. Иными словами, α_{ij} обозначает плотность дислокаций, лежащих в направлении i с результирующим вектором Бюргерса в направлении j . Доказательство простое. Согласно обобщенной теореме Стокса, полное смещение за счет дислокаций равно

$$\mathbf{b} = - \int \text{Rot } \beta_P \cdot d\mathbf{F},$$

где $\mathbf{b}$ — векторная сумма векторов Бюргерса всех дислокаций, проходящих через произвольную поверхность F (поток дислокаций). Подставляя (4.54), получаем

$$\mathbf{b} = \int \alpha \cdot d\mathbf{F},$$

откуда дифференцированием находим (4.56). Уравнение (4.55), очевидно, выражает тот факт, что линии дислокаций не могут обрываться внутри тела.

Уравнение (4.54) является фундаментальным уравнением континуальной теории дислокаций; оно впервые было получено (в интегральной форме) в работе Ная [26]. Очевидна близкая аналогия с математическим описанием искаженной решетки с помощью контура Бюргерса. Приведенное здесь общее рассмотрение особенно полезно при описании *распределений дислокаций*.

Крёнер вводит, далее, *тензор несовместности*, определяя его как *симметричную часть тензора*

$$\alpha \times \nabla = -\text{Rot } \alpha^*. \quad (4.57)$$

¹⁾ Соотношения (4.52)–(4.54) следуют из определения вектора Бюргерса и анализа деформированного состояния решетки (см. [19]). Пластическая дисторсия β_P определяется числом прошедших дислокаций. Возможен случай, когда пластическая дисторсия прошла, но в теле не осталось дислокаций. Тогда β_P постоянна и не зависит от координат. Если же движущиеся дислокации застряли в кристалле с плотностью α , имеет место (4.54). — Прим. ред.

Таким образом, этот новый тензор, обозначаемый через η , равен

$$\eta = -\text{Sym}(\text{Rot } \alpha^*). \quad (4.58)$$

Он полностью определяется плотностью дислокаций. Условия совместности можно теперь записать в виде

$$\eta = 0.$$

Если они всюду выполнены, нет источников внутренних напряжений. Следовательно, η можно рассматривать как функцию источников дислокационных напряжений.

Наряду с уравнениями равновесия для напряжений, записанными в виде (4.8a),

$$\text{Div } \sigma = 0 \quad (4.59)$$

(при отсутствии внешних сил), теперь можно сформулировать обобщенные уравнения Бельтрами, которые заменяют классические уравнения Бельтрами (4.13) в случае, когда имеются внутренние напряжения. Они имеют вид

$$\Delta \sigma_{ii} = 2G\eta_{ii}, \quad \Delta \tau_{ij} + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial x_i \partial x_j} = 2G\eta_{ij}. \quad (4.60)$$

Уравнению (4.59) тождественно удовлетворяет

$$\sigma = \nabla \times \chi \times \nabla \equiv \text{Ink } \chi, \quad (4.61)$$

ибо, как можно показать, $\text{Div Ink} \equiv 0$.

Оператор Ink определяется уравнением (4.61). Можно показать, что тензор функций напряжений удовлетворяет системе бигармонических уравнений, которые заменяют уравнение Эри (4.16):

$$\Delta \Delta \chi_{ij} = 2G\eta_{ij}, \quad \Delta \Delta \chi_{ii} = \frac{1+2\nu}{1+\nu} 2G\eta_{ii}. \quad (4.62)$$

Таким образом, формализм классической теории упругости, основанный на уравнениях Бельтрами, может быть сохранен без существенных изменений и приводит к последовательно определяемым функциям напряжений, так что решение выражается через η , т. е. через плотность дислокаций α .

Сила всякого формализма проявляется в приложениях. В книге Крёнера подробно рассмотрен ряд приложений. Упомянем здесь только вычисление поля напряжений произвольной дислокации и описание взаимодействия двух дислокаций через простые контурные интегралы от функций χ или η . Другие приложения рассмотрены в обзоре Эшелби [10].

Весьма важные приложения метода относятся к точечным дефектам, которые, как было показано в § 3, также можно рассматривать, как особые точки упругого поля, и характеризовать силой, с которой они действуют на свое окружение. Рассмотренные в § 3 три пары сил во взаимно перпендикулярных направлениях образуют компоненты симметричного тензора P упругой поляризации, связанного с дефектом. В случае упомянутого там центра расширения $P_{11} = P_{22} = P_{33}$, $P_{ij} = 0$ ($i \neq j$). Обобщение на случай неравных компонент не представляет трудностей. Для P_{ij} существуют простые правила. На точечный дефект в упругом поле (тензор деформации ϵ) действует сила с компонентами

$$K_k = \sum_{ij} (\text{grad}_k \epsilon_{ij}) P_{ij}. \quad (4.63)$$

Путем интегрирования находится потенциальная энергия дефекта в поле деформации

$$U = - \sum_{ij} P_{ij} \epsilon_{ij}. \quad (4.64)$$

Выражение (4.63) формально аналогично выражению для силы, действующей на электрический диполь в электрическом поле. Если поле деформации вызвано дислокацией, выражение (4.63) описывает взаимодействие дислокации с точечным дефектом. Нетрудно рассмотреть случай, когда дефект вызывает тетрагональное искажение решетки ($P_{11} = P_{22} \neq P_{33}$). Классическим примером является взаимодействие атома углерода с дислокацией в α -железе. Эту задачу рассмотрели впервые Коттрел и Билби [4] в предположении, что напряжение вокруг чужеродного атома чисто гидростатическое ($P_{11} = P_{22} = P_{33}$); поэтому взаимодействие с винтовой дислокацией в этом приближении отсутствует. Многие авторы указывали, что это предположение слишком грубое и что следует учесть тетрагональные искажения около атомов С. Изложенный выше формализм оказывается при этом весьма полезным. Мы вернемся к этому вопросу в гл. 9.

§ 6. Классификация дислокаций в упругом континууме

1. Дислокации Соммиана и Вольтерры

При дедуктивном подходе к вопросу о линейных особенностях в упругом континууме, которого мы придерживались в § 4, трудно заключить, в какой мере рассмотрение является полным. Поэтому необходимо более общее исследование физически возможных особенностей.

Рассмотрим двусвязное тело (тело с каналом в форме тора), в котором произведен разрез, оканчивающийся на поверхности тора. Обе поверхности разреза упруго деформированы и смещены из исходного положения, затем добавлен или удален материал и поверхности вновь соединены. Таким путем образуется дислокация наиболее общего типа с осью внутри тора. Она называется *дислокацией Соммиана*. Разумеется, теперь не требуется, чтобы компоненты напряжения и деформации были непрерывны на поверхности разреза или однозначны внутри тела. Условие равновесия требует лишь, чтобы нормальное напряжение на поверхности разреза было всюду непрерывно. Дислокация Соммиана характеризуется вектором смещения поверхностей разреза $\mathbf{U}$, который является произвольной функцией точки на этих поверхностях.

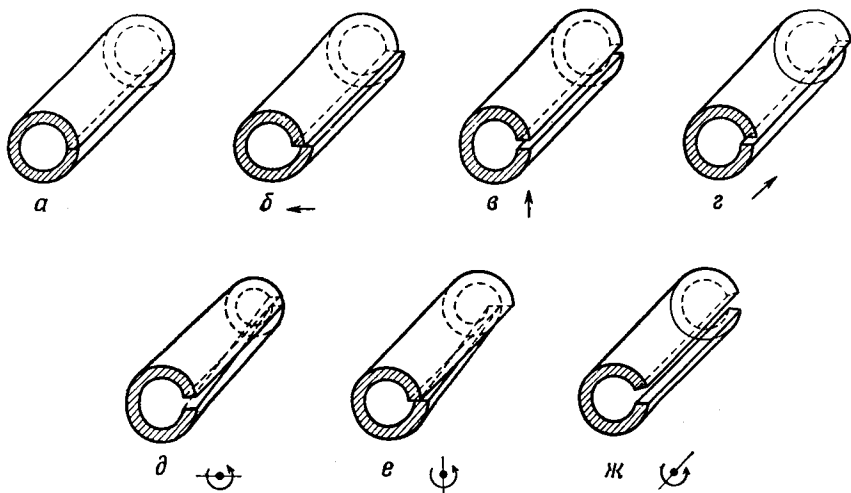
Если потребовать, чтобы *все* компоненты напряжения и их первые производные были *непрерывны* на поверхности разреза и *однозначны* внутри тела (смещения могут быть многозначными), то, как показал Вайнгартен [31], допустимы только смещения, при которых поверхности разреза не деформируются (жесткие смещения). В этом случае говорят о *дислокациях Вольтерры* [30]. Все рассмотренные в § 4 дислокации относятся к этому классу. Наиболее общий вектор смещения поверхностей разреза имеет теперь вид

$$\mathbf{U} = \mathbf{b} + \mathbf{d} \times \mathbf{r}, \quad (4.65)$$

где $\mathbf{b}$ и $\mathbf{d}$ — *постоянные* векторы, а $\mathbf{r}$ — радиус-вектор точки на поверхности разреза.

В случае краевой дислокации (см. § 4, п. 1) вектор $\mathbf{b}$ перпендикулярен к оси дислокации (т. е. к оси тороидального канала, прямой участок которого рассматривается), а $\mathbf{d} = 0$. Для винтовой дислокации (см. § 4, п. 2) вектор $\mathbf{b}$ параллелен оси и $\mathbf{d} = 0$. В дальнейшем вектор $\mathbf{b}$ (выше называвшийся мощностью дислокации) будет именоваться *вектором Бюргерса*. В случае поворотной дислокации (4.42) $\mathbf{b} = 0$, а $\mathbf{d}$ есть постоянный вектор, направленный вдоль оси.

Из (4.65) следует, что существует шесть элементарных типов дислокаций Вольтерры — три трансляционных и три поворотных, которые соответствуют шести компонентам векторов $\mathbf{b}$ и $\mathbf{d}$. Они представлены на фиг. 29. Две из трансляционных дислокаций (δ и ϵ) являются краевыми



Ф и г. 29. Шесть типов дислокаций Вольтерры (Набарро [25]).

a — неискаженная цилиндрическая стенка с разрезом с одной стороны; δ и ϵ — краевые дислокации; $г$ — винтовая дислокация; $д$, $е$ и $ж$ — поворотные дислокации, не обладающие постоянным вектором Бюргерса.

дислокациями одинакового типа, хотя векторы Бюргерса у них взаимно перпендикулярны. Они представляют совершенно эквивалентные особенности. Третья дислокация ($г$) — винтовая. Поворотная дислокация (4.42) представлена на фиг. 29, $ж$.

Любая система произвольных дислокаций (например, петли, испущенные источником Франка — Рида; см. гл. 3, § 6) может быть математически описана как одна дислокация Сомилиана, мощность которой изменяется скачками. Этим пользуются иногда при рассмотрении задач, в которых напряжения и деформации стремятся к бесконечности, как это имеет место, например, в ядре дислокации Вольтерры. Дислокацию Вольтерры с вектором Бюргерса $\mathbf{b}$ заменяют дислокацией Сомилиана с вектором смещения, который равен $\mathbf{b}$ почти на всей поверхности разреза и спадает до нуля вблизи ее границы, т. е. у ядра дислокации [8]. Аналогичный метод используется при рассмотрении дислокаций в кристаллах. В предыдущем параграфе мы уже изложили более современный подход к задачам такого типа.

Центры расширения и сжатия также можно рассматривать как дислокации Сомилиана; в этом случае поверхность разреза представляет собой сферу, а вектор $\mathbf{U}$ направлен по нормали к ней, причем при $r \rightarrow 0$ вектор $\mathbf{U}$ стремится к бесконечности как r^{-1} .

В дальнейшем, если не оговорено другое, мы будем понимать под дислокациями только дислокации Вольтерры трех (точнее, двух) трансляционных типов или их смесь. Иными словами, мы будем иметь дело только с дислокациями с постоянным вектором Бюргерса.

Полное описание свойств дислокаций в упругой среде выходит за рамки этой книги (см. также [23]). В § 7 и 8 мы рассмотрим два вопроса, представляющих практический интерес, а именно понятие о силе, действующей на дислокацию, и связь между дислокациями в упругом континууме и в кристаллическом твердом теле.

§ 7. Сила, действующая на дислокацию

Дадим математическое определение *силы*, действующей на дислокацию [25]. Пусть отрезок дислокации перемещается на бесконечно малое расстояние dd под действием произвольного напряжения σ . Пусть при этом энергия E всей системы, в которую входит среда с дислокацией и источники внешнего напряжения, изменяется на dE . Под силой, действующей на дислокацию, будем понимать векторную величину

$$\mathbf{F} = \text{grad}_d E. \quad (4.66)$$

Основываясь на этом определении, нетрудно записать силу, действующую на элемент длины дислокации $d\mathbf{l}$ с вектором Бюргерса $\mathbf{b}$, если локальное напряжение равно P (фиг. 30). Пусть отрезок дислокации прошел расстояние dd , описав площадь $d\mathbf{l} \times dd$. Усилие, действующее на эту площадку, равно $P \cdot (d\mathbf{l} \times dd)$. Материал по обе стороны площадки испытал относительное смещение $\mathbf{b}$, и работа напряжений равна

$$dE = \mathbf{b} \cdot \{P \cdot (d\mathbf{l} \times dd)\} = (\mathbf{b} \cdot P) \cdot (d\mathbf{l} \times dd) = (\mathbf{b} \cdot P \times d\mathbf{l}) \cdot dd.$$

Следовательно, сила

$$\mathbf{F} = \text{grad}_d E = (\mathbf{b} \cdot P \times d\mathbf{l}). \quad (4.67)$$

Наибольший практический интерес представляет компонента силы $\mathbf{f}$, действующая в плоскости скольжения дислокации, т. е. в плоскости, в которой лежат отрезок дислокации и вектор Бюргерса. Единичный вектор нормали к этой плоскости

$$\mathbf{n} = \frac{d\mathbf{l} \times \mathbf{b}}{|d\mathbf{l} \times \mathbf{b}|}.$$

Тогда

$$\mathbf{f} = \mathbf{F} - \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{F}) = -\mathbf{n} \times (\mathbf{n} \times \mathbf{F})$$

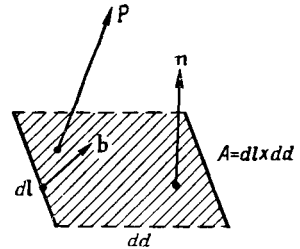
и

$$\mathbf{n} \times \mathbf{F} = \mathbf{n} \times \{(\mathbf{b} \cdot P) \times d\mathbf{l}\} = (\mathbf{b} \cdot P)(\mathbf{n} \cdot d\mathbf{l}) - d\mathbf{l} \{(\mathbf{b} \cdot P) \cdot \mathbf{n}\} = -d\mathbf{l}(\mathbf{b}P\mathbf{n}),$$

так что

$$\mathbf{f} = (\mathbf{n} \times d\mathbf{l})(\mathbf{b}P\mathbf{n}), \quad (4.68)$$

где $(\mathbf{b}P\mathbf{n})$ — компонента касательного напряжения в направлении вектора Бюргерса. Таким образом, сила, действующая на единицу длины



Фиг. 30. К вычислению силы, действующей на дислокацию.

дислокации в плоскости скольжения, направлена перпендикулярно к оси дислокации и равна по величине произведению вектора $\mathbf{b}$ на касательное напряжение в направлении вектора Бюргерса. Это справедливо для неподвижной дислокации¹⁾.

§ 8. Дефекты в кристаллических твердых телах

1. Точечные дефекты

Описание точечного дефекта в реальном кристалле как центра сжатия или расширения, естественно, представляет собой очень грубое приближение, так как при этом не учитывается дискретная атомная структура тела. Поскольку деформация изменяется с расстоянием очень быстро (как $1/r^3$), искажения кристалла в пределах одного-двух межатомных расстояний от недостающего или избыточного атома наиболее сильны (ядро дефекта) и приближение упругого континуума здесь, конечно, неприменимо. Ряд авторов [11] пытался заменить теорию упругости так называемым *атомным* приближением, в котором минимизируется энергия кристалла с дефектом как функция смещений отдельных атомов, окружающих дефект. Ввиду недостатка сведений о межатомных силах результаты разных авторов значительно расходятся. Это касается как величины деформации, так и характеристик анизотропии. По этой причине мы не останавливаемся на подробном обсуждении вопроса, упомянем лишь работы Канзаки [15] и Холла [14]²⁾. В работе Холла [14] приводится полезное сопоставление атомного и континуального приближений, хотя принятый потенциал межатомного взаимодействия Ленаарда — Джонса неприменим к тем кристаллам, которые нас больше всего интересуют, а именно к металлическим и ионным кристаллам. Однако один из результатов Холла — сильно анизотропная деформация («релаксация») вокруг вакансий даже в кубическом кристалле — имеет весьма общее значение.

Холл делит окружающие дефект атомы на слои с радиусами $d\sqrt{k}$, где d — кратчайшее межатомное расстояние, а k принимает целочисленные значения от 1 и выше. Предполагая, что силы взаимодействия центральные и все смещения чисто радиальные, автор минимизирует энергию как функцию радиальных смещений всех слоев. Пользуясь потенциалом взаимодействия типа Ленаарда — Джонса, он находит следующие значения смещений первых восьми слоев вокруг вакансии в г. ц. к. кристалле (в единицах 10^{-3}):

$$\begin{array}{llll} \delta_1 = -8,39, & \delta_2 = +2,54, & \delta_3 = -0,31, & \delta_4 = -0,83; \\ \delta_5 = +0,33, & \delta_6 = +0,02, & \delta_7 = -0,02, & \delta_8 = 0. \end{array}$$

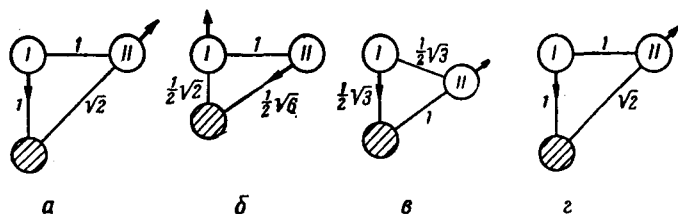
Знак минус означает смещение слоя в сторону дефекта. Как видно, первый слой (ближайший соседи) сужается, второй расширяется, третий и четвертый сужаются и т. д. Поскольку первый слой состоит из атомов, расположенных по отношению к вакансии в направлениях $\langle 110 \rangle$, а второй слой — из атомов в направлениях куба, третий слой — из атомов на пространственных диагоналях куба, а более далекие слои не вносят заметной доли в деформацию, то получается, что результирующие смещения напра-

¹⁾ Сила, действующая на движущуюся дислокацию, рассмотрена в работах [36*]. — *Прим. ред.*

²⁾ Обращаем внимание читателя на аналогичные расчеты Кривоглаза и сотрудников, изложенные, например, в обзоре [37*]. — *Прим. ред.*

влены по осям куба наружу, а в остальных направлениях — во внутрь. Следовательно, поле смещений отличается значительной анизотропией (фиг. 31, а). То же самое справедливо для межузельного атома (того же сорта, что и атомы решетки) в г. ц. к. решетке¹⁾ и для некоторых других случаев, представленных на фиг. 31. Холл указывает, что анизотропия проявляется особенно сильно в тех случаях, когда она связана с противоположными смещениями первого и второго слоев (как, например, на фиг. 31, б и в).

Смещение первого слоя вокруг межузельного атома примерно в 6 раз больше, чем вокруг вакансии в г. ц. к. решетке, что не является удивительным. По этой причине энергия упругого искажения решетки состав-



Ф и г. 31. Смещения соседних атомов ближайшего и второго слоя вблизи различных дефектов (Холл [14]).

а — вакансия в г. ц. к. решетке; б — межузельный атом в тетраэдрическом межузлии в г. ц. к. решетке; в — вакансия в о. ц. к. решетке; г — вакансия в гекс. п. у. решетке. В конфигурациях б и в смещения в первом и втором слоях таковы, что анизотропия максимальна.

вляет значительную долю полной энергии образования дефекта только в случае межузельного атома и может не учитываться в случае вакансии (см. гл. 2, § 2, п. 1).

За пределами второго слоя радиальные смещения слоев описываются очень хорошо в приближении континуальной теории упругости. В случае кубического кристалла следует в качестве модуля сдвига G в (4.36) брать выражение $\frac{1}{6}(3c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44})$. Обычная теория не дает, конечно, анизотропии, и приходится пользоваться теорией упругости анизотропной среды. Для этого следует в первую очередь ввести в рассмотрение упругую поляризацию P_{ij} , обсуждавшуюся в § 5.

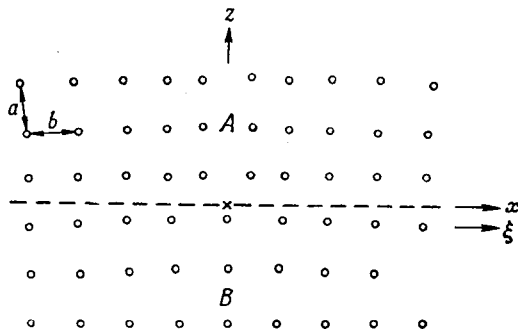
В § 5 уже рассматривалась важная практическая задача, которая эффективно решается методами континуальной теории упругости, — задача о взаимодействии точечных дефектов между собой и с линейными дефектами. Один аспект ее непосредственно связан с упомянутой анизотропией: для большого числа точечных дефектов, образующих локальное скопление, может оказаться выгодным правильное расположение в решетке, при котором анизотропная деформация от одного дефекта в значительной мере компенсирует деформацию от другого, так что структура кристалла в целом искажается лишь слабо. Проявляющиеся при этом силы, конечно, короткодействующие. Упругие далекодействующие силы большой роли не играют вследствие быстрого спада напряжений; они всегда дают отталкивание независимо от природы дефекта [11]. Короткодействующие силы рассмотрел Зинер [32] в рамках обычной теории упругости; недавно к этому вопросу вернулся Фишер [12]. Задача имеет особый интерес для некоторых явлений внутреннего трения; подробности читатель может найти в оригинальных работах. Как указывалось многими авторами, далеко-

¹⁾ Заметим, однако, что минимуму энергии в этом случае может соответствовать конфигурация «внедренной пары», см. гл. 17, ссылка [83*]. — Прим. ред.

действующие силы химической и электрической природы часто оказываются гораздо важнее, чем упругие взаимодействия как таковые. Это зависит, конечно, в первую очередь от природы твердого тела, так что общее обсуждение вопроса здесь неуместно.

2. Дислокации

В теории дислокаций в упругом континууме принято располагать ось дислокации внутри пустотелой трубы, чтобы тело было многосвязным и чтобы исключить расходимости. В реальном кристалле с дислокациями таких пустот, конечно, нет. Напряжения и деформации должны вычисляться во всем кристалле вплоть до точек, находящихся от математической оси дислокации на расстоянии порядка вектора Бюргерса (т. е. порядка межатомного расстояния). В этих точках деформации и напряжения имеют соответственно порядок величины $1/2\pi$ и $G/2\pi$, т. е. лежат далеко за пределами применимости закона Гука и линейной теории упругости¹⁾. Хотя



Фиг. 32. К выводу уравнений Пайерлса и Набарро.

к дислокациям теория упругости гораздо лучше применима, чем к вакансиям, поскольку радиус действия упругих сил больше (напряжения и деформации спадают по закону r^{-1} . — *Ред.*), в ядре дислокации атомное приближение все же заслуживает предпочтения.

Другая особенность кристаллического тела состоит в том, что силы (касательные напряжения), препятствующие относительному смещению двух атомных рядов, не возрастают монотонно с величиной смещений, а изменяются *периодически* с периодом решетки. Многократно предпринимались безуспешные попытки вычислить влияние этой периодичности на напряжения и деформации вокруг дислокации в кристалле. Исходной точкой в таких расчетах обычно служит приближение Пайерлса [27]²⁾. В этом приближении материал по обе стороны от плоскости скольжения рассматривается как упругий континуум, а препятствующее деформации касательное напряжение считается периодической функцией локального относительного смещения двух частей кристалла (см. гл. 3, § 5, п. 1).

Рассмотрим направленную вдоль оси y краевую дислокацию с симметричным расположением атомов, как показано на фиг. 32. Вектор Бюргерса лежит в плоскости $z=0$, направлен вдоль оси x и равен по вели-

¹⁾ Метод расчета смещений вблизи дислокации по нелинейной теории упругости изложен в работе [38*]. — *Прим. ред.*

²⁾ Подобные же расчеты могут быть выполнены и на основе модели Френкеля — Конторовой; см. [41*]. — *Прим. ред.*

чине межатомному расстоянию b в направлении x . Пусть межатомное расстояние в направлении z равно a . Обозначим материал выше плоскости скольжения через A , а ниже плоскости скольжения — через B . На атомы, расположенные в плоскости A , ближайшей к плоскости скольжения, действуют две силы. Упругие напряжения в объеме A стремятся *увеличить* межатомные расстояния в направлении x , поскольку они вблизи дислокации меньше равновесного, а взаимодействие с атомами объема B стремится эти расстояния еще больше *сократить*. Первая тенденция может быть описана следующим образом. Дислокацию можно рассматривать как непрерывно распределенные вдоль оси x с плотностью $b'(\xi)$ $d\xi$ краевые дислокации с единичным вектором Бюргерса (т. е. как дислокацию Соммиана с переменной мощностью $b'(\xi)$ [8]). Расположенные на отрезке длины $d\xi$ дислокации создают в точке $(x, 0)$ касательное напряжение [см. (4.45)]

$$d\tau_{xz}^A = \frac{G}{2\pi(1-\nu)} \frac{b' d\xi}{\xi - x}.$$

Пусть смещения атомов в областях A и B равны соответственно (u, w) и $(\bar{u}, \bar{w})$. Выбирая надлежащим образом начала отсчета этих смещений (на взаимном расстоянии $\frac{1}{2}b$), можно добиться, чтобы $\bar{u} = -u$, $\bar{w} = w$, так что относительное смещение равно $\Delta u = 2u^1$ и имеет место $b'(\xi) = d(\Delta u)/d\xi = 2du/d\xi$. Тогда получаем путем интегрирования полное касательное напряжение в точке $(x, 0)$

$$\tau_{xz}^A = \frac{G}{\pi(1-\nu)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{du(\xi)}{d\xi} \frac{d\xi}{\xi - x}. \quad (4.69)$$

Сила притяжения, с которой атомные ряды области B действуют на ряды области A , в приближении Пайерлса описывается просто периодическим касательным напряжением

$$\tau_{xz}^B = \frac{Gb}{2\pi a} \sin \frac{2\pi \Delta u(x)}{b}, \quad (4.70)$$

где множитель перед синусом находится путем предельного перехода к малому смещению, для которого должен выполняться закон Гука в виде

$$\tau_{xz} = \frac{G\Delta u}{a}.$$

Это действительно соответствует предельному случаю (4.70), когда синус равен своему (малому) аргументу. Приравнявая (4.69) и (4.70), получаем *интегральное уравнение Пайерлса* для смещения $u(x)$ в плоскости скольжения, вызванного присутствием краевой дислокации,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{du}{d\xi} \frac{d\xi}{x - \xi} = (1-\nu) \frac{b}{2a} \sin \frac{4\pi u(x)}{b}. \quad (4.71)$$

Его решение, соответствующее граничным условиям задачи фиг. 32, имеет вид

$$u = -\frac{b}{2\pi} \operatorname{arctg} \frac{x}{\zeta}, \quad (4.72)$$

¹⁾ Соотношения $\bar{u} = -u$ и $\bar{w} = w$ не являются следствием выбора начала отсчета смещения в областях A и B , а вводятся в модели Пайерлса как постулаты. — Прим. ред.

где

$$\zeta = \frac{a}{2(1-\nu)} \quad (4.73)$$

есть так называемая *ширина* дислокации. При $\nu = 1/3$ она составляет всего $3/4 a$, т. е. весьма мала, и это обстоятельство вызывает сомнения в применимости приближения Пайерлса. Применяя видоизмененную и обобщенную модель Пайерлса для г. ц. к. металла, Дитце [6] нашел, что ζ изменяется от $0,50a$ для краевой дислокации в направлении $\langle 110 \rangle$ до $1,17a$ для 30-градусной частичной дислокации в том же направлении. Простой вид выражения (4.73) для ζ является прямым следствием синусоидального выражения (4.70). Формен, Джесвон и Вуд [13] рассмотрели периодические функции для τ_{xz} с менее крутым ходом (не изменяя модель по существу) и получили значительно большую ширину [и более сложное выражение вместо (4.73)].

По известному значению u можно вычислить поле смещений в произвольной точке [20], а отсюда — полное поле напряжений вокруг дислокации в кристалле. Можно считать, что оно в основном совпадает с полем «дислокации в упругом континууме», но при этом надо полагать, что для области A эта дислокация расположена в точке $z = -\frac{1}{2}\zeta$, а для области B — в точке $z = +\frac{1}{2}\zeta$.

Набарро [25] обобщил результаты Пайерлса, учтя частично дискретную атомную структуру областей A и B . При этом, естественно, оказывается, что энергия дислокации зависит от ее положения относительно плоскостей решетки. Пусть координата оси дислокации измеряется расстоянием ab от ближайшей симметричной конфигурации. Тогда смещение атомных рядов в областях A и B с одинаковым номером n равно

$$u_n = -\frac{b}{2\pi} \operatorname{arctg} \frac{\left(a + \frac{1}{2} + n\right)b}{\zeta}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.74)$$

Энергия искажения n -го ряда равна

$$E_n = - \int b \tau du,$$

т. е., согласно (4.70),

$$E_n = \int_0^u \frac{Gb^2}{2\pi a} \sin \frac{4\pi u'}{b} du' = \frac{Gb^3}{8\pi^2 a} \left[1 - \cos \frac{4\pi u}{b} \right]. \quad (4.75)$$

Заменяя в (4.75) u на u_n из (4.74) и выполняя суммирование по всем n с помощью преобразования Фурье (см., например, [3]), находим для энергии единицы длины дислокации в первом приближении

$$E = \frac{Gb^3}{2\pi(1-\nu)a} e^{-4\pi\zeta/b} \cos 4\pi a, \quad (4.76)$$

т. е. периодическую функцию координаты дислокации. Величина $-(\partial E / \partial a)$ есть так называемая *сила Пайерлса*, препятствующая скольжению дислокации в кристаллической решетке:

$$F_p = \frac{2Gb^2}{(1-\nu)a} e^{-4\pi\zeta/b} \sin 4\pi a. \quad (4.77)$$

Дитце [6] получил более точные формулы для силы Пайерлса для различных типов дислокаций в г. ц. к. решетке. Все эти выражения сильно зависят от ширины дислокации ξ , и поскольку эту величину очень точно вычислить не удастся (если не анализировать все возможные варианты функции напряжения (4.70) и не учитывать влияние температуры [7]), сила Пайерлса может быть оценена только по порядку величины ($10^{-4}G$), что уже обсуждалось в гл. 3, § 5, п. 1¹).

¹) В рассмотренных здесь и более поздних работах (например, [39*]) вычислен идеальный пайерлсовский потенциальный рельеф. Истинное сопротивление бездефектной решетки движению дислокации меньше, ибо дислокация движется по потенциальному рельефу не как жесткая прямая, а путем выбрасывания отрезков дислокации, ограниченных перегибами, из одной канавки потенциального рельефа в соседнюю. Образованию (и перемещению) перегибов способствует тепловое движение. См. по этому вопросу работы [40*].— *Прим. ред.*

Ч а с т ь II

ДЕФЕКТЫ В МЕТАЛЛАХ

Глава 5

ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТОВ РЕШЕТКИ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Теория дислокаций вначале развивалась для объяснения механических свойств главным образом металлов. Не удивительно поэтому, что в настоящей главе, посвященной особенностям дефектов в металлах, нет необходимости говорить об упругих свойствах дислокаций, поскольку рассуждения, приведенные в гл. 3 и 4, особенно хорошо приложимы к металлам с их ненаправленными, неполярными силами связи. Что касается влияния различного рода дефектов решетки на другие *физические* свойства, особенно на электрическое сопротивление, то эти вопросы еще требуют дальнейшего обсуждения.

§ 1. Электрическое сопротивление дефектов решетки в металлах

1. Вакансии и межузельные атомы

В щелочных металлах и в меньшей степени в благородных и щелочно-земельных металлах электроны проводимости могут рассматриваться приближенно как свободные; это значит, что они вполне могут быть описаны волновыми функциями вида $e^{ik \cdot r}$, по крайней мере когда обсуждается их рассеяние на дефектах. В свою очередь точечные дефекты могут рассматриваться как положительные или отрицательные точечные заряды, окруженные экранирующим электрическим полем. На основе этой модели многие авторы вычисляли поперечное сечение рассеяния электронов вакансиями в благородных металлах. Результаты расчетов не очень сильно различаются: как Джонгенбургер [23], так и Аблес [1] нашли, что один атомный процент вакансий изменяет сопротивление меди на $1,3 \text{ мком} \cdot \text{см}^1$). Блатт [4], а затем Зегер и Штеле [37] провели более детальные расчеты и получили соответственно значения 1,5 и $1,7 \text{ мком} \cdot \text{см}$. Различие в результатах этих авторов отражает неточность теоретического потенциала рассеяния. Указанные результаты учитывают только эффект *заряда*; влиянием *упругих деформаций* вокруг дефекта в этих расчетах полностью пренебре-

¹⁾ Увеличение сопротивления $\Delta\rho$, обусловленное различными дефектами решетки, в первом приближении не зависит от температуры и называется остаточным сопротивлением. Оно определяется экспериментально путем экстраполяции температурного хода $\rho(T)$ полного сопротивления (в сверхпроводниках — выше точки перехода T_0) к абсолютному нулю. — Прим. ред.

гали. В таком приближении вакансии и межузельные атомы ведут себя одинаково и лишь знак их заряда оказывается различным.

Однако в плотно упакованных металлах нельзя, конечно, пренебрегать упругими деформациями вокруг межузельных атомов. По оценке Джонгенбургера [24], их влияние превышает в 2 раза эффект от заряда; таким образом, для межузельных атомов в меди сопротивление составляет не менее 4 мком·см на 1% внедренных атомов. В более поздних расчетах Оверхаузер и Горман [31] еще увеличили эту величину до 9 мком·см. С другой стороны, Блатт [4] выдвинул соображения в пользу того, что деформации и заряды дают сравнимые эффекты. Одновременные измерения скрытой энергии и сопротивления меди и золота, облученных нейтронами [30], прямо указывают на то, что межузельные атомы в этих металлах вызывают изменение сопротивления в несколько раз большее, чем вакансии. Подробнее об этом сказано в гл. 15 и 16. Для металлов, за исключением благородных, не существует никаких расчетов рассеяния точечными дефектами, хотя такие расчеты настоятельно необходимы. Состояние этого вопроса на 1956 г. изложено в обзоре Блатта [5]¹⁾.

2. Дислокации

Дислокации рассеивают электроны проводимости в металлах в первую очередь за счет вызываемых ими упругих деформаций решетки. Однако особенности деформаций вокруг дислокации затрудняют прямой расчет этого рассеяния. Хангер и Набарро [22], приняв во внимание наряду с растяжением и сжатием также и сдвиги и учтя далее влияние этих деформаций на электронную зонную структуру металла, вывели следующие значения остаточного сопротивления меди и натрия, обусловленного полными (нерасщепленными) дислокациями (табл. 4). В этой таблице

Таблица 4

Электрическое сопротивление, вызванное дислокациями
в натрии и меди

	Тип дислокации	$\Delta Q_1 \cdot 10^{14}$, мком·см	$\Delta Q_2 \cdot 10^{14}$, мком·см
Натрий	Краевая	1,56 N^*	4,68 N
	Винтовая	0,26 N	0,26 N
Медь	Краевая	0,44 N	1,32 N
	Винтовая	0,26 N	0,26 N
	Дислокационная петля	0,40 R^*	0,79 R

* N — плотность хаотически распределенных линий дислокаций, R — радиус петли в сантиметрах.

ΔQ_1 — сопротивление в направлении скольжения, ΔQ_2 — сопротивление перпендикулярно к плоскости скольжения. Для прямолинейной краевой дислокации фактор анизотропии достигает 3, для круговой петли только 2. Зегер и Штеле [37] получили почти такие же результаты.

¹⁾ Обращаем внимание читателя на гл. III в монографии Смирнова [56*] и на последнюю сводку экспериментальных данных [57*].— Прим. ред.

Однако из предсказаний Зегера и сотрудников и последующих многочисленных опытов (см., например, [7]) следует, что эти значения неприменимы к металлической меди, по всей вероятности, потому, что большинство дислокаций в ней расщепляется и превращается в расширенные. Клеменс [25] показал теоретически, что расширенные дислокации изменяют сопротивление во много раз больше, чем совершенные; в предельных случаях увеличение доходит до 40 раз, что соответствует коэффициенту отражения электронов проводимости, примерно равному $1/4$ для дефектов упаковки в меди. Зегер [35] и Займан [44] провели несколько более детальный расчет этого эффекта. Первый автор принял эллипсоидальное распределение деформации вокруг двух частичных дислокаций и получил для меди значение $16 \cdot 10^{-14} \text{ В мком} \cdot \text{см}$. Однако Займан возражает против этого расчета и считает, что коэффициент отражения равен только 10^{-4} , что ведет к совершенно ничтожной добавке сопротивления¹⁾.

Влияние дислокаций на тензор сопротивления, конечно, также описывается тензором. В системе координат, образованной осью дислокации, вектором Бюргерса и нормалью к плоскости скольжения для краевой дислокации, этот тензор имеет всего две отличные от нуля компоненты. Это компоненты $\Delta \rho_1$ и $\Delta \rho_2$, приведенные в табл. 4. Произвольная полная дислокация может быть всегда представлена как суперпозиция краевой и винтовой дислокаций (для последней две компоненты тензора сопротивления равны); следовательно, тензор сопротивления прямолинейной смешанной дислокации может быть легко найден [7]. Однако в случае расширенной дислокации это уже несправедливо. Тогда играют роль три направления, которые не всегда даже взаимно перпендикулярны: ось дислокации, нормаль к дефекту упаковки и вектор Бюргерса. Некоторая степень анизотропии в этом случае, конечно, тоже имеется, и мы увидим, что это свойство, присущее рассеянию дислокациями, может помочь отличать их от точечных дефектов.

3. Магнитное сопротивление дислокаций

Анизотропия дислокационного рассеяния должна проявиться в поведении электрического сопротивления металла с дислокациями в магнитном поле. Существуют также другие свойства дислокаций, которые могут повлиять тем или иным путем на *магнитное сопротивление* металла. Например, следует думать, что дальнедействующие поля напряжений дислокаций искажают в значительной части объема кристалла как структуру зон Бриллюэна, так и форму поверхности Ферми электронов проводимости. Количественную оценку этих эффектов дать нелегко. До сих пор было учтено только влияние анизотропии [6, 7]; она должна вызывать повышение относительного магнитного сопротивления металла (когда присутствуют дислокации) того же порядка, что и относительное повышение обычного сопротивления. Этот вывод был подтвержден для случая проволоки из чистой поликристаллической меди [23]. Однако для золота и алюминия было наблюдеено понижение магнитного сопротивления [24]. Такое несоответствие может иметь место благодаря близости поверхности Ферми к границе зоны Бриллюэна в случае золота и более сложной, чем, например, у меди, электронной структуре в случае алюминия.

¹⁾ Недавно Зегер и др. [58*] показали, что учет деформации решетки в рамках нелинейной теории упругости дает удовлетворительное согласие между вычисленными и экспериментальными значениями остаточного сопротивления, обусловленного дислокациями. — *Прим. ред.*

Как бы то ни было, существует мало сомнений в том, что в общем дислокации оказывают заметное влияние на магнитное сопротивление металлов. В этом они существенно отличаются от точечных дефектов, которые, судя по данным экспериментов, либо весьма слабо, либо совсем не влияют на магнитное сопротивление. Это ясно также из теоретических соображений: такие дефекты не должны вызывать сильного анизотропного рассеяния в высокосимметричных кристаллических структурах. Однако можно ожидать, что межузельные атомы с их сильным и, возможно, анизотропным полем деформаций производят некоторое анизотропное рассеяние. Указания на это имеются в работе Джонгенбургера (см. гл. 15, § 5).

§ 2. Теплопроводность и дефекты решетки

Не только электроны, но и волны решетки, или *фононы*, рассеиваются дефектами решетки. Эти явления впервые изучил Клеменс [25], который указал, что температурная зависимость рассеяния фононов должна изменяться в зависимости от пространственного вида дефектов. Рассеяние дислокациями пропорционально T^{-2} , тогда как тепловое сопротивление решетки, имеющей точечные дефекты, пропорционально T . Плоские дефекты рассеивают пропорционально T^{-3} . Клеменс получил следующую оценку для доли теплового сопротивления, вызванной наличием дислокаций в меди:

$$W_{\text{диск.}} = \frac{3,2 \cdot 10^{-10}}{T^2} N \text{ вт}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{град}^3,$$

где N — плотность дислокаций. Недавнее уточнение [26] и экспериментальные данные Розенберга и др. [34] показали, что это значение занижено по крайней мере в 5 раз.

Конечно, обнаружение этого типа рассеяния в металлах возможно только в том случае, если электронная доля теплового рассеяния мала. Поэтому практически измерения теплопроводности с целью определения дефектов могут проводиться только в сплавах или сверхпроводниках при очень низких температурах. Как описывается в гл. 15, § 2, в этом случае метод позволяет достигнуть значительных успехов.

§ 3. Рассеяние дислокациями рентгеновских лучей и электронов

Поскольку присутствие дислокации в кристалле вызывает нарушение периодической структуры на значительных расстояниях, оно должно отражаться на картинах дифракции рентгеновских лучей. Если обозначить через

$$S = \frac{s - s_0}{\lambda}$$

вектор разности между нормальными к волновым фронтам падающего и отраженного монохроматических пучков рентгеновских лучей, деленный на длину волны λ , то для амплитуды дифрагированного пучка получим выражение

$$G = \Phi \sum_j \exp(2\pi i S \cdot \mathbf{r}_j) \quad (j = 1, 2, 3),$$

где $\mathbf{r}_j$ — радиус-вектор положения атома, Φ зависит от природы твердого тела. В совершенном кристалле $\mathbf{r}_j$ изменяется периодически:

$$\mathbf{r}_j = j_1 \cdot \mathbf{a} + j_2 \cdot \mathbf{b} + j_3 \cdot \mathbf{c}$$

и G отличается от нуля только в том случае, если

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{a} = h, \quad \mathbf{S} \cdot \mathbf{b} = k, \quad \mathbf{S} \cdot \mathbf{c} = l,$$

где h, k, l — целые числа. В кристалле с дислокациями $\mathbf{r}_j$ не строго периодичен, и дифрагированные лучи появляются также при других углах отражения. Уилсон [40, 41] более детально рассмотрел случай одной прямолинейной дислокации; он нашел, что резкие дифракционные пятна совершенного кристалла расширяются в кольца. Это нельзя подтвердить экспериментально в реальных случаях вследствие интерференционных эффектов, вызванных другими дислокациями, и из-за эффектов второго порядка от ядра дислокации.

Присутствие дислокаций характерным образом сказывается на интегральной интенсивности дифракционных линий. В совершенных кристаллах никаких отражений, кроме отражений под углами Брэгга, не происходит. Тогда интегральная интенсивность (очень резких) линий пропорциональна их ширине и вместе с тем так называемому структурному фактору отражения F^1).

В кристаллах с дефектами взаимная интерференция падающих и отраженных лучей менее совершенна и появляются расширенные линии с крыльями. Это приводит к тому, что интегральная интенсивность становится пропорциональной F^2 . Такое соотношение почти всегда наблюдается в реальных кристаллах. Вначале оно было объяснено Дарвином за счет так называемой *мозаичной структуры* всех естественных кристаллов. Эта структура, а именно наличие в сравнительно хорошем монокристалле большого количества слегка разориентированных маленьких блоков, с современной точки зрения эквивалентна наличию в кристалле большого количества дислокаций.

Дефекты упаковки вызывают в дифракционной картине специфическую аномалию, впервые описанную Патерсоном [33]. Интерференционные явления, вызываемые дефектами упаковки, наблюдались также методом *электронной дифракции* [39].

Если металл наклепан, то диффузное рассеяние рентгеновских лучей увеличивается, так как атомы в ядрах дислокаций рассеивают таким образом, как если бы они образовывали жидкость [17]. Более детально это явление, а также другие следствия влияния искусственно вводимых дефектов на физические свойства кристаллов рассмотрены в гл. 16. Более подробное обсуждение вопросов рассеяния рентгеновских лучей можно найти в гл. 17 книги Барретта [3]²).

§ 4. Методы обнаружения дефектов решетки

Обнаружение дефектов по рассеянию электронов, фононов или электромагнитных волн представляет собой лишь косвенный метод. Поэтому

¹) Имеется в виду так называемая естественная ширина и расширение, обусловленное тепловым движением. Подробности см. в курсах по рентгено-структурному анализу и в работе [59*]. — *Прим. ред.*

²) Классификация дефектов решетки по их влиянию на интенсивность правильных отражений и фона дана недавно Кривоглазом [59*]. — *Прим. ред.*

естественно, что в течение многих лет ведутся тщательные поиски более непосредственных доказательств присутствия дислокаций и точечных дефектов. С заметным успехом такие исследования велись в последние годы, в особенности по выявлению дислокаций. Хотя методы непосредственного наблюдения дислокаций не являются единственными применимыми к металлам, а некоторые из них неприменимы к непрозрачным материалам, тем не менее уместно обсудить их здесь, прежде чем перейти к преимущественно теоретическому описанию дислокационных процессов, прекрасно подтвержденных во многих случаях этими методами.

1. Ямки травления и дислокации¹⁾

Многообещающим методом, дающим непосредственное доказательство присутствия дефектов в металлах, является термическое, химическое или электролитическое *травление* полированных металлических поверхностей. В зависимости от используемого метода и природы травителя на металлических поверхностях может наблюдаться большее или меньшее количество ямок травления, ограниченных кристаллографическими плоскостями. Ямки в деформированных металлах обычно располагаются вблизи от стравливаемых линий скольжения (см. [27], гл. 6, § 1). Поэтому было предположено, что такие ямки травления указывают места выходов дислокаций на поверхность. Это предположение впоследствии удалось проверить даже полуколичественно. Однако вплоть до настоящего времени не удалось доказать, что имеется полное соответствие между ямками травления и дислокациями, т. е. что каждая ямка соответствует дислокации и что на каждой дислокации образуется ямка. Результаты, полученные недавно Лакомбом с сотрудниками, а также в работах [43, 38] как будто показывают, что по крайней мере в алюминии и кремнистом железе ямки травления образуются только на тех дислокациях, которые «декорированы» атомами примесей (особенно атомами железа в первом случае и атомами углерода во втором) или конгломератами из них. Так, в тех областях алюминиевого образца, где примеси искусственным образом убраны, например перемещавшимися границами зерен, дислокационные ямки травления вообще не появляются, даже после весьма глубокого травления [42] (фото 4).

Полупроводники германий, кремний и др. являются особенно удобными объектами для метода травления. В этих материалах обычными методами удается добиться однозначного соответствия между ямками травления и дислокациями, по крайней мере на определенных кристаллографических гранях. Картина травления в них сравнительно мало зависит от присутствия примесей. Дэш [10] довел технику выявления дислокаций методом травления в германии и кремнии до высокого совершенства. Он сумел даже продемонстрировать этим методом движение дислокаций со ступеньками, которое сопровождается образованием точечных дефектов.

Используя метод травления, Гилман и Джонстон [15] наблюдали движение отдельных дислокаций во фтористом литии. После некоторой деформации выявляются ямки травления вдоль линии скольжения. После вторичного деформирования, вслед за которым проводится повторное травление, на тех же линиях скольжения появляются слегка смещенные по отношению к первоначальным маленькие ямки травления. При этом

¹⁾ См. по этому вопросу обзор [48*] и библиографию к нему.— *Прим. ред.*

первоначальные ямки травления растравливаются до больших размеров и в них образуется плоское дно (фото 5). Это означает, что в местах старых ямок травления отсутствуют дислокации, которые были ранее с ними связаны; они переместились в положения, отмеченные новыми ямками. Таким способом можно непосредственно следить за перемещением отдельных дислокаций и даже определить вид зависимости скорости дислокаций от напряжения [16]¹⁾.

Аналогичные наблюдения проводил Дорендорф [11] на поверхностях германия. Он исследовал перемещение ямок травления в зависимости от времени отжига образцов после их небольшой предварительной деформации (полигонизация; см. гл. 11). Многократно наблюдались также типичные процессы взаимодействия и объединения близколежащих дислокаций.

Путем повторного травления и постепенного, слой за слоем, стравливания поверхности был прослежен ход линий дислокаций в глубь кристалла; более того, таким способом могут быть исследованы некоторые аспекты взаимодействия дислокаций с поверхностью. Обсуждение многих наблюдений такого рода приведено в сборнике «Дислокации и механические свойства кристаллов» [49], к нему мы и отсылаем читателей.

Кабрера [8] рассмотрел теоретически образование ямок травления в местах выходов дислокаций на поверхности кристаллов²⁾. Эта проблема имеет много общего с явлениями преимущественного испарения и с явлением роста кристаллов дислокационным механизмом [12] (см. гл. 23). Влияние дислокаций на процесс травления объясняется тем, что вблизи дислокации понижается энергия, необходимая для удаления с поверхности твердого тела атома или электрона. Скорость «испарения» атомов с поверхности (в контакте с паром, растворителем или другой средой) определяется выражением

$$v = a\nu e^{-\Delta G/kT}. \quad (5.1)$$

Здесь a — линейный размер того места, из которого испаряются атомы; в случае выхода дислокации это место является ступенькой на поверхности, равной по высоте составляющей вектора Бюргерса, нормальной к поверхности; на совершенной поверхности высота ступени a равна межатомному расстоянию, т. е. того же порядка величины; ν — частота колебаний и ΔG — энергия активации процесса испарения. Скорость должна превышать определенное значение, например 10^{-5} см/сек, для того чтобы отдельные видимые ямки травления образовывались за приемлемый промежуток времени. Поблизости от дислокации ν и ΔG отличаются от значений ν_0 и ΔG_0 для произвольного места на совершенной кристаллической поверхности. В то время как ν_0 в типичном случае равна примерно 10^{13} сек⁻¹, ν составляет только 10^7 сек⁻¹. С другой стороны, ΔG , конечно, будет меньше вблизи дислокаций, где решетка искажена. Ямки травления на дислокациях образуются только в том случае, если

$$v > v_0$$

(v_0 — скорость испарения с совершенной поверхности). Кабрера получил

¹⁾ Рожанский и Степанова [50*], пользуясь этим методом, проиллюстрировали скачкообразный характер перемещения дислокаций. В сочетании с декорированием этот метод применялся также для определения зависимости скорости дислокаций от напряжения в кристаллах кремнистого железа [60*]. — Прим. ред.

²⁾ См. сборник [51*], а также обзор Чернова [61*]. — Прим. ред.

следующую формулу для ΔG вблизи дислокации:

$$\Delta G = \frac{\pi a \gamma^2 V}{12 \Delta \mu_c} \left(\frac{\Delta \mu_c - \Delta \mu}{\Delta \mu_c} \right)^{3/2}, \quad (5.2)$$

где γ — поверхностная энергия, V — молярный объем и $\Delta \mu$ — разность химических потенциалов внутри кристалла и в окружающей среде. Величина $\Delta \mu_c$ определяется выражением

$$\Delta \mu_c = \frac{\pi \gamma^2 V}{\alpha G b^2}, \quad (5.3)$$

где α — постоянная порядка единицы и b — вектор Бюргерса дислокации; знаменатель $\alpha G b^2$ представляет собой просто линейное натяжение дислокации (см. гл. 3, § 2). Таким образом, $\Delta \mu_c$ равна поверхностной энергии, умноженной на отношение поверхностной энергии к энергии дислокации. На совершенной поверхности энергия активации испарения

$$\Delta G_0 = \frac{\pi a \gamma^2 V}{\Delta \mu}. \quad (5.4)$$

Из этих двух формул можно легко вывести определенное критическое значение, которое должна превысить величина $\Delta \mu$, чтобы на дислокации с данным вектором Бюргерса b могла образоваться ямка травления. В первом приближении получаем условие

$$\Delta \mu > \beta \frac{\gamma^2 a}{G} \left(\frac{a}{b} \right)^2, \quad (5.5)$$

где β — численный множитель порядка нескольких десятков.

Таким образом, ямки травления наиболее легко образуются на дислокациях с большим вектором Бюргерса, т. е. на *составных*, или *кратных*, дислокациях (см. гл. 23). Действительно, для $b \approx 100a$ и $\gamma a^2 \approx kT$ $\Delta \mu \geq 10^{-18}$ эрг; это означает, что концентрация атомов в растворе должна быть в 10^4 раз меньше, чем концентрация, соответствующая насыщению. Это легко достижимо. Однако вблизи обычных дислокаций с элементарным вектором Бюргерса ($b \approx a$) ситуация менее благоприятна. Вызывает сомнение, могут ли на обычных дислокациях в металлах выполняться одновременно оба условия — условие достаточно большой скорости испарения и условие (5.5). В самом деле, Кабрера нашел, что при обычных условиях ямки не могут образовываться, если $b < 1/2 a$. Этот предел еще можно слегка уменьшить, если принять во внимание не только энергию упругих напряжений, создаваемых дислокацией, но и энергию ядра. Однако Кабрера считает, что действительно эффективное образование ямок травления будет происходить только в том случае, если поверхностная энергия вблизи дислокаций искусственно снижена за счет присутствия посторонних атомов или молекул на месте выхода дислокации. Это согласуется с результатами цитированных опытов, которые также как будто подтверждают необходимость наличия на дислокациях примесей, чтобы на металлических поверхностях образовывались ямки травления. Расчеты Кабреры показывают, что для каждого типа кристалла необходимо тщательное теоретическое обсуждение возможностей образования ямок травления на чистой поверхности. Недавно новый подход к проблеме химического воздействия на дефекты был предложен Франком [13]; однако обсуждение этого вопроса здесь завело бы нас слишком далеко¹⁾.

¹⁾ По вопросу об условиях образования ямок травления в ионных кристаллах см. также работы [51*, 52*]. Расчет скоро сти травления поверхности вблизи дислокации проведен в работе [62*]. — Прим. ред.

2. Другие методы обнаружения отдельных дислокаций

Кроме метода травления с последующим изучением ямок под микроскопом, обнаружение дислокаций было недавно осуществлено рядом других методов. Весьма детальное описание некоторых из этих методов и результатов их применения можно найти в упоминавшейся уже выше книге «Дислокации и механические свойства кристаллов», поэтому здесь мы будем краткими.

Декорирование дислокаций путем введения подходящим образом выбранных «примесей», осаждающихся на дислокациях, было с успехом применено в ряде случаев. Непрозрачные осадки, расположенные вдоль линии дислокации, делают ее видимой под микроскопом в оптически прозрачных или прозрачных в инфракрасном свете кристаллах. Таким способом дислокации можно наблюдать в кристаллах кремния [9] (фото 6), в галогенидах серебра [19] и щелочногалоидных кристаллах [2] (фото 7). См. также гл. 24.

Электронно-микроскопическое исследование тонких металлических фольг позволило Хиршу и сотрудникам [20] наблюдать дислокации в движении. Контраст в данном случае получается вследствие деформаций решетки вокруг дислокаций, которые уменьшают прозрачность фольги для электронов (фото 8 и 9). Этот метод очень эффективен: с его помощью легко исследовать расщепление дислокаций на частичные и взаимодействие между ними (результаты неизменно прекрасно подтверждают предсказания теории). В закаленном алюминии этим методом можно продемонстрировать наличие небольших дислокационных петель, образовавшихся путем захлопывания плоских скоплений вакансий [21]. Это является одним из способов возникновения дислокаций в кристаллах (см. гл. 3 и 14)¹⁾.

Третий метод, который представляется обещающим, использует эффект *муара*²⁾. Два очень тонких слоя кристалла — либо со слегка различными параметрами решетки, но ориентированные параллельно, либо слегка повернутые друг относительно друга, но с одинаковыми параметрами, — рассматриваются одновременно на просвет. Дефекты решетки в одном из слоев вызывают типичные нарушения в «интерференционной» картине муара, которая воспроизводит в увеличенном масштабе (в отношении $2d/\Delta d$, где Δd — разница в параметрах решетки d) характерную структуру дефекта. Ментер и др. [28] (фото 10) с успехом применили этот метод к золоту и палладию, а Хашимото и Уеда [18] — к сернистой меди.

Наконец, заслуживает упоминания *ионный проектор*. Он был разработан Мюллером и сотрудниками и служит для изучения поверхностных слоев очень маленьких (или игольчатых) монокристаллов [63*].

Обзор применения методов электронной микроскопии для обнаружения дислокаций был недавно сделан Ментером [29]. За дальнейшими подробностями мы отсылаем к этой работе и к серии статей в *Journal of the Institute of Metals*, № 12 (1959 г.) описывающих достижения метода исследований на просвет³⁾.

¹⁾ О методе электронно-микроскопических наблюдений за дислокациями см. также в сборнике [53*] и в обзоре [66*]. — *Прим. ред.*

²⁾ Впервые этот метод был предложен Шубниковым [54*, 55*]. — *Прим. ред.*

³⁾ См. также [53*]. Из прямых методов наблюдения отдельных дислокаций следует указать еще метод фотоупругости, позволяющий выявлять поля напряжений отдельных дислокаций в поляризованном свете в прозрачных кристаллах [64*], а также различные методы микрорентгенографии, рассмотренные в обзоре [65*] и частично в гл. 18 данной книги. — *Прим. ред.*

Глава 6

ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МЕТАЛЛОВ КАК РЕЗУЛЬТАТ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ДИСЛОКАЦИЙ

§ 1. Визуальные характеристики пластической деформации

В этой главе, а также в гл. 7—9 содержится описание наиболее важных вопросов пластической деформации металлов. В то время как в гл. 7—9 проводится количественное рассмотрение, настоящая глава является чисто описательной и обзорной.

При обсуждении основных свойств дислокаций уже указывалось, что эти дефекты можно рассматривать, как границы зон сдвига в кристалле, т. е. границы между областями, по которым сдвиг *прошел и не прошел*. *Сдвиг*, или *скольжение*, является наиболее важным типом деформирования металлов. Под скольжением понимают сдвиговое перемещение двух частей кристалла по определенной кристаллографической плоскости под действием деформирующих напряжений. Визуально наблюдаемый результат такой деформации состоит в появлении на поверхности кристалла системы или систем параллельных *линий* или *полос скольжения*, которые видны уже при небольших увеличениях (фото 11). Впервые это объяснили в 1920 г. Карпентер и Элам (см. [11]). Шмид и Боас [30] рассмотрели случай цилиндрического образца, который растягивают вдоль оси. Максимальные скалывающие напряжения появляются на плоскостях, наклоненных под углом 45° к оси.

Отдельные кристаллические пластины (ламели) сдвигаются друг относительно друга по этим плоскостям, образуя в результате скольжения растянутый кристалл с изменившейся ориентацией. Скольжение неизменно происходит только в определенных направлениях, которые определяются ориентацией скалывающих напряжений по отношению к кристаллографическим осям. (Скольжение может происходить только вдоль определенных кристаллографических направлений. — *Ред.*) Детальное описание геометрии скольжения читатель может найти в книге Кохендорфера [18].

Обычная *плоскость скольжения*, конечно, содержит направление скольжения, или сдвига; вместе они образуют *систему скольжения*, или *сдвига*. В поликристаллических образцах или произвольно ориентированных монокристаллах обычно одновременно действует несколько систем (множественное скольжение); однако все системы относятся только к одной или двум кристаллографическим ориентациям, которые могут быть различными в разных металлах. Системы скольжения большинства важных металлов перечислены в табл. 5 (главным образом по Барретту [1]); часто можно различать низкотемпературные и высокотемпературные ориентации. (Обычно при повышении температуры изменяется

Таблица 5

Системы скольжения в металлах и сплавах (в основном по Барретту)

Структура	Металл или сплав	Низкая температура		Высокая температура	
		плоскость скольжения	направление скольжения	плоскость скольжения	направление скольжения
Г. ц. к.	Al	(111), (010)	$[\bar{1}01]$	(010)	$[\bar{1}01]$
	Cu	(111)	$[\bar{1}01]$	(111)	$[\bar{1}01]$
	Ag	(111)	$[\bar{1}01]$	(111)	$[\bar{1}01]$
	Au	(111)	$[\bar{1}01]$	(111)	$[\bar{1}01]$
	Ni	(111)	$[\bar{1}01]$	(111)	$[\bar{1}01]$
	Cu—Au	(111)	$[\bar{1}01]$	(111)	$[\bar{1}01]$
	α Cu—Zn	(111)	$[\bar{1}01]$	(111)	$[\bar{1}01]$
	α Cu—Al	(111)	$[\bar{1}01]$	(111)	$[\bar{1}01]$
	Al—Cu	(111)	$[\bar{1}01]$	(111)	$[\bar{1}01]$
	Al—Zn	(111)	$[\bar{1}01]$	(111)	$[\bar{1}01]$
	Au—Ag	(111)	$[\bar{1}01]$	(111)	$[\bar{1}01]$
О. ц. к.	α Fe	(110), (211), (321)	$[\bar{1}11]$	(110)	$[\bar{1}11]$
	Mo	(211)	$[\bar{1}11]$	(110)	$[\bar{1}11]$
	W	(211)	$[\bar{1}11]$	(110), (321)	$[\bar{1}11]$
	K	(321)	$[\bar{1}11]$	(321)	$[\bar{1}11]$
	Na	(211)	$[\bar{1}11]$	(110), (321)	$[\bar{1}11]$
	β Cu—Zn	(110), (211) ?	$[\bar{1}11]$		
	α Fe—Si	(110)	$[\bar{1}11]$		
Гекс. п. у.	Mg	(0001) (10 $\bar{1}0$)?	$[2\bar{1}\bar{1}0]$	(10 $\bar{1}1$)	$[2\bar{1}\bar{1}0]$
	Cd	(0001)	$[2\bar{1}\bar{1}0]$	(10 $\bar{1}1$)	$[2\bar{1}\bar{1}0]$
	Zn	(0001) (11 $\bar{2}2$)	$[2\bar{1}\bar{1}0]$ $[11\bar{2}3]$	(10 $\bar{1}1$)	$[2\bar{1}\bar{1}0]$ $[2\bar{1}\bar{1}0]$
	Be	(0001)	$[2\bar{1}\bar{1}0]$	(10 $\bar{1}0$)	$[2\bar{1}\bar{1}0]$
	Ti	(10 $\bar{1}0$), (0001)	$[2\bar{1}\bar{1}0]$	(10 $\bar{1}1$)	$[2\bar{1}\bar{1}0]$
	Zn—Sn	(0001)	$[2\bar{1}\bar{1}0]$	(10 $\bar{1}1$)	$[2\bar{1}\bar{1}0]$
	Zn—Cd	(0001)	$[2\bar{1}\bar{1}0]$	(10 $\bar{1}1$)	$[2\bar{1}\bar{1}0]$
Ромбоэдри- ческая	Bi Hg	(111) (100) и другие	$[10\bar{1}]$		
Орторомби- ческая	α U	(001) и другие системы	[100]	(001) и другие системы	[100]

Продолжение табл. 5

Структура	Металл или сплав	Низкая температура		Высокая температура	
		плоскость скольжения	направление скольжения	плоскость скольжения	направление скольжения
Тетрагональная	βSn	(110) (100) (10 $\bar{1}$) (121)	[001] [001], [011] [101] [101]	(110)	[111]
Алмаза	C, Ge, Si	(111)	$\bar{1}$ 01]	(111,	$\bar{1}$ 01]

ориентация плоскостей скольжения, направление же скольжения остается неизменным.— *Ред.*) Последние появляются в добавление к первым при повышенных температурах и иногда даже заменяют их. Обычно в кубических металлах плоскости скольжения являются наиболее плотно упакованными плоскостями, а направления скольжения — наиболее плотно упакованными направлениями в этих плоскостях.

Кристаллографию деформации скольжения детально обсудили Чен и Маддин [8], к работе которых мы и отсылаем за подробностями.

О геометрии скольжения можно судить на основании рентгенографических исследований и микроскопического изучения поверхностей. На фото 11—13 приведены примеры ряда типичных картин боковых поверхностей деформированных образцов, которые предварительно были отполированы. Уже при малых увеличениях бросаются в глаза упоминавшиеся выше линии скольжения. В зависимости от ориентации поверхности по отношению к направлению скольжения (в г. ц. к. кристаллах) они оказываются длинными и прямыми (если поверхность почти параллельна вектору сдвига) или разветвленными и связанными между собой (если поверхность расположена под углом к вектору сдвига). Никаких линий скольжения, конечно, не появляется, если поверхность точно параллельна плоскостям скольжения, так как тогда на ней не появляются ступени. Для расположения линий скольжения характерно сравнительно частое появление так называемых *полос деформации*, или *полос сбросов*, — довольно широких зон, приблизительно перпендикулярных линиям скольжения, в которых линии скольжения слегка искривлены (фото 12). Помимо уже упоминавшегося разветвления линий скольжения, часто называемого поперечным скольжением, которое видно на фото 11, иногда можно заметить так называемые *полосы вторичного скольжения*, в которых в зонах, примерно перпендикулярных первичным линиям скольжения, наблюдается большое количество коротких линий, принадлежащих к другой системе скольжения (фото 13).

Детальная картина линий скольжения деформированных границ зерен кристаллов кубических кристаллов сильно зависит от степени деформации, температуры, ориентации и т. п. Недавно Зегер [31] в обзорной статье привел некоторые детали, относящиеся к свойствам этого важного класса металлов. Мы отсылаем за подробностями к этой статье и приведем только несколько характерных наблюдений.

В алюминии картина линий скольжения существенно зависит от температуры деформирования. На монокристаллах, ориентированных благоприятно для одиночного скольжения (скольжения по одной системе пло-

скостей), при -180°C и ниже появляются длинные, прямые, четко разделенные линии скольжения, которые при более высоких температурах имеют тенденцию к объединению в менее равномерно распределенные «полосы» скольжения (фото 14). При увеличении степени деформации число полос возрастает, до тех пор пока не достигается минимальное расстояние между ними; с этого момента начинает расти число линий, приходящихся на одну полосу [4]. Аналогичные изменения наблюдались в других г. ц. к. металлах.

Ланге и Люкке [19], Штаубвассер [33], Мюллер и Лейбфрид [24] (см. также [20]), Вильсдорф и Кульман-Вильсдорф [36] и недавно Мадер [23], а также Зегер и др. [32] провели детальное оптическое и электронно-микроскопическое исследование линий скольжения на монокристаллах алюминия, никеля и меди, в зависимости от температуры, скорости и степени деформации и кристаллографической ориентации оси растяжения. Результаты оптических наблюдений для алюминия сводятся к следующему (для небольших деформаций). Растяжение при комнатной температуре вдоль направления $[110]$: после деформации на 5 % появляются равномерно распределенные линии скольжения только по системе $(11\bar{1})$ $[101]$. Расстояние между линиями убывает с увеличением деформации. Появляются также (примерно перпендикулярно к линиям скольжения) полосы сбросов, расположенные не очень регулярно. Кроме того, обычно имеет место «поперечное скольжение» от одной линии скольжения к другой. Не считая этих локальных нарушений, картина линий скольжения остается довольно регулярной.

При растяжении образцов в направлении $[100]$ полосы скольжения появляются в виде пачек, отстоящих друг от друга на 0,1—1 мм или несколько больше. Линии скольжения наблюдаются во всех четырех октаэдрических системах, однако преимущественно видны следы плоскостей $(11\bar{1})$ и (111) . Вначале (при деформации на 3,5%) пачки содержат примерно 10 линий. По мере увеличения деформации они расширяются и становятся более плотно укомплектованными линиями скольжения. В свободных областях поверхности все чаще появляются линии, параллельные следам плоскостей $(1\bar{1}\bar{1})$. Путем механизма поперечного скольжения образуются комбинации этих новых линий с первоначальными. Поперечное скольжение, которое часто имеет место при такой ориентации образцов, в меньшей мере наблюдается также между линиями скольжения одной и той же системы. Полосы сбросов обнаруживаются, но редко.

При ориентациях, которые соответствуют линиям в стереографическом треугольнике, соединяющей направления $[100]$ с $[111]$, наблюдаются типичные переходные явления, такие, как образование полос вторичного скольжения в свободных зонах между пачками линий скольжения, расположенных по основной системе (или по нескольким основным системам). Кристаллы, растянутые в направлении $[111]$, в свою очередь заметно отличаются от других по виду поверхностей. Линии скольжения опять появляются в виде пачек, но границы пачек не параллельны линиям скольжения, как в предыдущих случаях. Пачки по ширине составляют несколько десятых миллиметра и содержат очень много тесно расположенных линий системы $(11\bar{1})$ $[101]$. Полосы сбросов при этой ориентации также сравнительно редки: полосы сбросов и полосы вторичного скольжения вообще как будто взаимно исключаются.

С увеличением степени деформации плотность линий скольжения растет; количественно этот вопрос исследовал Мадер [23].

В объемноцентрированных кубических металлах направлением скольжения является всегда диагональ куба; однако плоскости скольжения определены менее четко. Наличие одновременно нескольких различных кристаллографических плоскостей, которые упакованы примерно с одинаковой плотностью (т. е. наличие нескольких равноценных плоскостей скольжения, проходящих через одно направление и образующих «веер» плоскостей вокруг этого направления. — *Ред.*), ведет к так называемому *карандашному скольжению*. Поэтому линии скольжения в этих металлах часто оказываются извилистыми в отличие от длинных прямолинейных линий скольжения на поверхностях границированных кубических и гексагональных металлов. В последних всегда проявляется базисное скольжение, в некоторых случаях (если отношение осей $c/a > \sqrt{3}$) совместно со скольжением по поверхностям призм. Направление скольжения неизменно совпадает с направлением плотной упаковки в базисной плоскости. Недавно было показано, что извилистость линий скольжения в о. ц. к. металлах тесно связана с появлением *поперечного скольжения* (см. гл. 8, § 1) [21, 3].

Открытие тонкой структуры узких линий («полос скольжения»), которые при небольших увеличениях казались одиночными линиями, было наиболее важным результатом электронно-микроскопических исследований поверхностей деформированных кристаллов. Увеличение разрешающей силы привело к наблюдению следов более однородной деформации, чем можно было ожидать, основываясь только на оптических наблюдениях. Вильсдорф и Кульман-Вильсдорф [36], пользуясь электронным микроскопом и применяя тонкий метод реплик, обнаружили в самом начале деформирования наличие довольно *однородного* фона плотно упакованных следов скольжения длиной примерно по несколько десятых миллиметра, образующих ступени на поверхности высотой только 30—100 Å. Эта *элементарная структура* (см., например, фото 14—16) появляется во всех исследованных чистых плотно упакованных металлах, но не в α-латуни и других сплавах, которые имеют тенденцию к упорядочению. Макроскопические линии скольжения представляют собой только модулирование этой структуры¹⁾.

Очень интересные результаты были получены при изучении зависимости характера распределения линий скольжения от величины деформации в г. ц. к. кристаллах. Фото 16—19 иллюстрируют переход от «тонкого скольжения» к «грубому скольжению» в монокристаллах меди. На основании этих данных и результатов механических измерений было установлено различие между тремя *стадиями деформации*. Этот вопрос рассматривается в гл. 8.

Электронный микроскоп показал, что оптические полосы скольжения содержат некоторое количество недеформированных ламелей, отделенных ступенями скольжения. По мере развития деформации линии скольжения становятся короче, их длина изменяется от примерно 1000 μ после деформации на 1—2% до примерно 10 μ, после деформации на 20%. Величина сдвига, приходящаяся на полосу, также растет (с 10 до 500 Å), как и число ламелей в полосе (с 2 до 100). В конце концов достигается состояние, в котором появляются ясно выраженные часто фрагментированные полосы скольжения (фото 19), а также изредка и полосы деформации.

¹⁾ Аналогичные результаты получены советскими исследователями [40*]. — *Прим. ред.*

Пластическая деформация не обязательно развивается исключительно путем скольжения. При определенных условиях, особенно неблагоприятных для процесса скольжения, деформация может развиваться путем *двойникования* или *сбросообразования*. Двойникование представляет собой тип однородного сдвига, при котором две части кристалла становятся зеркальным отображением одна другой. Это также дислокационный процесс, но отличающийся в некотором отношении от скольжения. Для проявления двойникования обычно требуются более высокие напряжения, чем для скольжения. Обычно двойникование проявляется в о. ц. к. или менее симметричных металлах при низких температурах, а также в гексагональных металлах и иногда в г. ц. к. металлах; деформация сжатия благоприятствует двойникованию. Дальнейшие подробности приведены в гл. 13.

Гексагональные кристаллы, сжимаемые вдоль направления, параллельного базисной плоскости, не могут деформироваться путем скольжения, так как для этого не существует подходящих плоскостей скольжения (см. ниже). При определенных условиях необходимая деформация в этом случае может осуществляться за счет сбросообразования, а не двойникования. Эти процессы могут быть сравнены с образованием гигантских полос деформации, и их описание также приведено в гл. 13¹⁾.

Мы не будем здесь более подробно рассматривать результаты оптических наблюдений и геометрические характеристики деформации кристаллов и отсылаем по этому поводу читателей к статье Зегера [31].

Обратим теперь внимание на механические характеристики явления пластического скольжения, наиболее важными из которых оказываются низкое значение критического скалывающего напряжения и форма кривых зависимости деформации от напряжения для металлов.

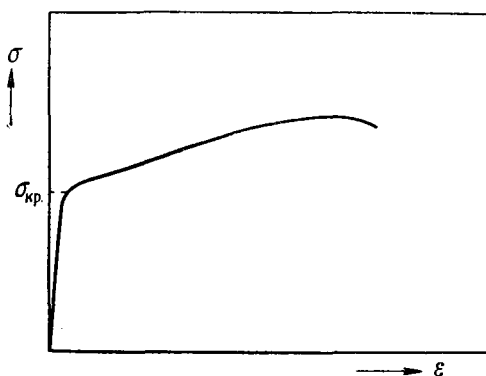
§ 2. Критическое скалывающее напряжение для скольжения в металлах и зависимость между напряжением и деформацией (кривая деформации)

Соотношение между напряжением σ и деформацией ϵ для чистых металлических монокристаллов весьма схематически представлено кривой на фиг. 33. При очень малых напряжениях зависимость $\sigma(\epsilon)$ линейна и обратима. Это означает, что при снятии напряжения деформация также исчезает. Это имеет место в *упругой* области, где по крайней мере приближенно применим закон Гука. По мере увеличения деформации постепенно обнаруживается отклонение от пропорциональности между деформацией и напряжением (нелинейная упругость) и обратимость уже не идеальна: появляется область *неупругости*. Мы вернемся к этому в гл. 17.

В области неупругости очень длительное действие напряжения часто приводит к возникновению (небольшой) остаточной деформации, т. е. к своего рода пластической деформации. Такая деформация является формой *ползучести* (*крипа*). При дальнейшем увеличении напряжения проявляется обычная *пластичность* и мгновенно возникают значительные остаточные деформации, которые не исчезают после снятия напряжения. Наклон кривой $\sigma(\epsilon)$ быстро уменьшается, хотя обычно он остается поло-

¹⁾ О двойниковании и сбросообразовании см. также монографию Классен-Неклюдовой [39*].— *Прим. ред.*

жительным¹⁾. Это означает, что происходит некоторое *деформационное упрочнение*. Подобная форма кривой остается вплоть до напряжений, при которых начинается разрушение (см. гл. 22) и наклон кривой становится неопределенным. Действительная форма кривой деформации определенного металлического образца зависит прежде всего от кристаллографической ориентации и характера деформирующих напряжений, от структуры образца (моно- или поликристаллическая), от степени чистоты, температуры и скорости деформации. Резкий переход от упругого к пластическому поведению обычно не наблюдается, тем не менее для многих целей часто определяется *критическое напряжение* начала пластического течения (напряжение, при котором пластическая деформация превышает определенное, очень малое значение). Оно зависит, конечно, от взаимной ориентации систем скольжения и характера напряженного состояния.



Ф и г. 33. Схематическая кривая напряжение — деформация для чистого металла.

С меньшей неопределенностью можно ввести понятие о *критическом* приведенном скалывающем *напряжении*, выше которого проявляется обычная пластическая деформация путем скольжения в данной системе скольжения. Хотя приложенные к образцу критические напряжения, необходимые для начала деформации, могут меняться (от образца к образцу, если они имеют различную ориентацию. — *Ред.*), обнаружено, что критическое скалывающее напряжение, действующее в плоскости скольжения вдоль направления скольжения, примерно одинаково (для данного материала в данных условиях. — *Ред.*). Представим себе, что монокристаллический стержень растягивается вдоль его оси напряжением σ (фиг. 34). Пусть плоскость скольжения составляет угол θ с осью стержня, а направление скольжения — угол λ . Тогда скалывающее напряжение, действующее в направлении скольжения,

$$\tau = \sigma \cdot \sin \theta \cos \lambda. \quad (6.1)$$

Скольжение начинается только в том случае, если эта величина превышает некоторое критическое значение. Этот «закон постоянства критического скалывающего напряжения» впервые был сформулирован Шмидом и Боасом [30]. Никакого влияния составляющей напряжения, нормаль-

¹⁾ Отрицательный наклон, т. е. спад напряжения, наблюдается, например, на кривых деформации железа, германия, кремния и др. кристаллов в случаях образования «зуба текучести». — *Прим. ред.*

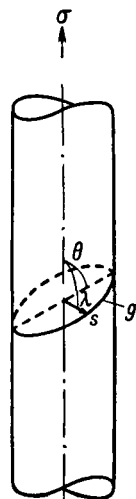
ной к плоскости скольжения, вообще не наблюдалось¹⁾. Это находит естественное объяснение в кристаллографической теории процесса скольжения. Френкель [13] теоретически рассчитал скалывающее напряжение, необходимое для смещения двух частей идеального кристалла друг относительно друга по заданной плоскости решетки. Если (как в гл. 4) предположить, что между силой сдвига двух рядов атомов и их относительным смещением имеет место синусоидальное соотношение, то это *теоретическое* скалывающее напряжение (теоретическая прочность на сдвиг)

$$\tau_{\text{теор.}} = \frac{b}{a} \frac{G}{2\pi}, \quad (6.2)$$

где b — период силы сдвига (межатомное расстояние в направлении сдвига) и a — расстояние между рядами. При дальнейшем уточнении расчетов Френкеля (неопубликованные расчеты Макензи (1949 г.); см. [31]) принято менее простое, но более реальное выражение для силы как функции смещения и учтены также возможные устойчивые промежуточные положения двух плоскостей решетки. В результате получено значение $\tau_{\text{теор.}}$, примерно в 5 раз меньшее. Это означает, что для меди и других благородных металлов $\tau_{\text{теор.}} \approx G/30$.

Наблюдаемые, значения критических напряжений сдвига в чистых, хорошо отожженных монокристаллах г. ц. к. металлов на много порядков меньше, а именно, как это показано в табл. 6, равны примерно 10^{-5} — $10^{-4} G$ (система скольжения везде — основная система из табл. 5).

Эти факты вместе с данными о картинах линий скольжения на поверхности кристалла и законом критических скалывающих напряжений привели к теоретическому предположению, что сдвиг не происходит *одновременно* по всей плоскости скольжения, но вначале зарождается в каком-либо месте, а затем распространяется постепенно под действием напряжений по всей плоскости скольжения. Скольжение распространяется таким образом, что в каждый момент только относительно небольшое количество атомов вблизи границы между сдвинутой и еще не сдвинутой зонами находится в энергетически невыгодном положении. Все другие атомы сохраняют более или менее правильное, периодическое расположение. Граница зоны сдвига представляет собой линейный дефект решетки, который может легко перемещаться вдоль плоскости скольжения. Дефект с такими свойствами впервые ввел в рассмотрение Делингер [9] и назвал его «зацеплением». Через несколько лет Тейлор [35], Орован [26] и Поляни [29] независимо предложили аналогичную модель линейного дефекта, обладающую, однако, лучшей подвижностью. Этим дефектом была краевая дислокация, о которой уже говорилось в части I. Бюргерс [5] завершил решение вопроса, введя в дополнение к краевым дислокациям винтовые дислокации, которые могут выполнять ту же роль, что и краевые. Как показано в следующем параграфе, гипотеза о существовании этих двух типов дислокаций (и их промежуточных форм —



Фиг. 34. К определению приведенного скалывающего напряжения.

g — плоскость скольжения; s — направление скольжения. Растягивающее напряжение σ действует вдоль оси цилиндра.

¹⁾ Действие нормальных напряжений начинает сказываться при больших гидростатических давлениях. — *Прим. ред.*

Таблица 6

Критические скалывающие напряжения для скольжения
в кристаллах при комнатной температуре (по Барретту [3])

Металлы и структура		Содержание примесей, %	Критическое скалывающее напряжение, г/мм ²
Cu	г. п. к.	0,1	100
Ag		0,01	60
Au		0,01	90
Ni		0,2	580
Mg	гекс. п. у.	0,05	85
Zn		<0,001	150
Zn		<0,04	95
Cd		0,004	80
β-Sn	тетрагональная	0,01	130
Bi	ромбоэдрическая	~0,1	220
Hg		~10 ⁻⁶	7
NaCl	хлористого натрия	~0,1	200
AgCl		~0,1	100

смешанных дислокаций) позволила объяснить различные особенности кристаллографического скольжения.

§ 3. Дислокационная теория скольжения

Прохождение дислокации по плоскости скольжения вызывает относительный сдвиг частей кристалла, находящихся по обе стороны от этой плоскости. Было показано (гл. 3, § 5, п. 1), что деформация, вызываемая перемещением участка дислокации по площади A , равна

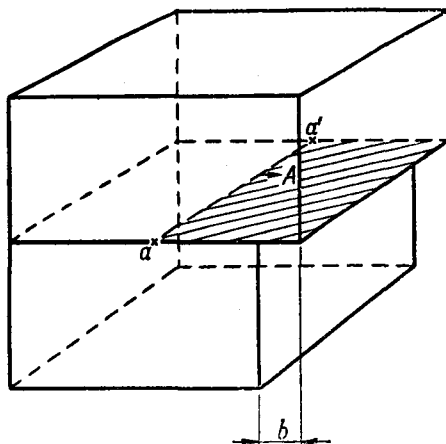
$$\varepsilon = \frac{Ab}{V}, \quad (6.3)$$

где V — объем кристалла. Фиг. 35 иллюстрирует это. Скольжение дислокации происходит только под действием напряжения. Согласно гл. 3, § 2, на единицу длины дислокации при скалывающем напряжении τ , направленном вдоль b , действует сила, равная τb . Однако существует некоторое сопротивление скольжению дислокаций. Как уже говорилось в гл. 3 и 4, оно может вызываться различными причинами.

а. *Сила Пайерлса*, возникающая вследствие периодического расположения атомов по обе стороны от плоскости скольжения. Величина этой силы, препятствующей движению дислокаций в кристаллах, точно подсчитана только для гранецентрированных кубических металлов [10]¹⁾. При обычных условиях эта сила едва сравнима или даже значительно меньше силы, соответствующей наблюдаемому на опыте критическому скалывающему напряжению. Однако имеются исключения, на которых

¹⁾ Имеются также расчеты для NaCl [41*]. Однако результаты расчетов нельзя непосредственно сопоставлять с наблюдаемым критическим скалывающим напряжением, так как в них не учитывается, что движение дислокации по потенциальному рельефу решетки происходит путем образования перегибов на линии дислокации [42*]. — Прим. ред.

следует остановиться. Выше уже указывалось, что из опытов по внутреннему трению было установлено, что в меди при очень низких температурах силы Пайерлса уже не пренебрежимо малы. В гексагональном металле цинке (а также в некоторых других металлах) скольжение по плоскости $(10\bar{1}1)$ происходит только при температурах выше 250°C и не наблюдается при комнатной температуре; это происходит потому, что силы Пайерлса в этой плоскости слишком велики для того, чтобы она могла быть действующей плоскостью при низких температурах [14]. Появление новых систем скольжения при повышенных температурах в других металлах, возможно, объясняется этой же причиной.



Ф и г. 35. Схема, иллюстрирующая, как дислокация с вектором Бюргерса b , вначале находившаяся в положении, отмеченном пунктирной линией, вышла за пределы единичного куба, пройдя по заштрихованной части плоскости сдвига площадь A .

Часть $A/1$ горизонтального поперечного сечения куба сдвинута на величину b . Усредненная по кубу (объем $V=1$) средняя деформация сдвига равна $(A/V)b$.

б. *Упругое взаимодействие* между дислокациями вызывает силу трения, которая может быть определена следующим образом. Две параллельные дислокации на расстоянии r действуют друг на друга с силой, которая может быть приближенно выражена эквивалентным скалывающим напряжением

$$\tau_{\text{внутр.}} \approx \frac{\gamma G b}{r},$$

где γ — численный коэффициент порядка 0,1.

Обозначив плотность дислокаций через N , получим в среднем¹⁾

$$r = \sqrt{\frac{1}{N}}.$$

Таким образом, среднее значение внутренних скалывающих напряжений

$$\tau_{\text{внутр.}} \approx \gamma G b \sqrt{N}.$$

¹⁾ То есть при хаотическом распределении дислокаций. Если же дислокации образуют скопления из n отдельных дислокаций и r есть расстояние до скопления, то $\tau = \gamma n b G / r$, $r = (N/n)^{-1/2}$, $\tau_{\text{внутр.}} = \gamma G b \sqrt{n N}$. — Прим. ред.

В недеформированных металлах N лежит в пределах от 10^6 до 10^8 см^{-2} ; тогда $\tau_{\text{внутр.}} \approx 10^{-5} G$. Это соответствует порядку величины наблюдаемого критического скалывающего напряжения. В деформированных металлах $\tau_{\text{внутр.}}$ становится много больше и частично определяет упрочнение.

в. В самом начале пластической деформации чистых металлов другие возможные факторы (*геометрические*), которые мешают движению дислокаций, сравнительно незначительны, по крайней мере при не слишком низких температурах. Таким образом, ясно, что малая величина критического скалывающего напряжения в начале пластического течения чистых металлов может быть удовлетворительно объяснена дислокационным механизмом скольжения.

г. В материалах с примесями взаимодействие дислокаций с атомами примесей может оказаться много важнее, чем рассмотренные выше эффекты. Мы вернемся к этому в гл. 9 и ограничимся здесь случаем чистых металлов. Следует, однако, отметить, что даже самые чистые материалы в принципе содержат достаточно примесей, чтобы целиком «заполнить» линии всех дислокаций, имеющихся в недеформированном кристалле. При плотности дислокаций 10^8 см^{-2} в непосредственной близости от линий дислокаций в 1 см^3 имеется примерно 10^{16} атомных мест. Все они в принципе могут быть заполнены, если концентрация примесей составляет не более 10^{-4} атомн.%. Наибольшая степень чистоты, которая может быть получена с помощью недавно разработанного метода зонной плавки [28], имеет примерно такое же значение. Конечно, обычно только небольшая доля присутствующих в кристалле атомов примесей оседает на дислокациях, и поэтому взаимодействие дислокаций с примесями менее интенсивно, чем это следует из вышеприведенных рассуждений. Проведенные недавно разнообразные исследования как будто показали, что в большинстве металлов примеси перестают оказывать влияние на пластическое течение и сходные явления при концентрациях ниже минимальной порядка 10^{-3} атомн.%.

Чтобы объяснить большие пластические деформации, наблюдаемые при средних напряжениях на практике, необходимо предположить наличие *источников* дислокаций, которые могут действовать при напряжениях $10^{-4} G$ и менее. Источник Франка — Рида, рассмотренный в гл. 3, § 6, начинает действовать при скалывающих напряжениях Gb/l , где l — длина источника. Если $l = 10^4 b$ или в случае меди $l = 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, то указанное выше условие будет выполнено. Если источники Франка — Рида являются сегментами дислокационной сетки, имеющейся в недеформированном кристалле, эта длина будет соответствовать средней плотности дислокаций 10^7 — 10^8 см^{-2} , что хорошо согласуется с действительной плотностью в хорошо отожженных металлических кристаллах.

Однако вызывает сомнение, действительно ли сетка дислокаций играет такую большую роль в генерировании новых дислокаций под действием напряжений. В тех случаях, когда сетку можно было наблюдать (путем декорирования), не было замечено большой роли ее в начале пластической деформации; с другой стороны, в ряде случаев наблюдалось образование новых дислокаций у поверхностей или даже в местах, в которых до этого не наблюдалось ничего примечательного. На вопрос об источниках дислокаций, их природе и величине критического скалывающего напряжения в момент написания настоящей книги (1958 г.) обращено особое внимание, но он все еще не решен полностью¹⁾. Внутренние

¹⁾ В настоящее время этот вопрос продолжает обсуждаться в литературе. См. по этому поводу, например, примечания на стр. 132. — *Прим. ред.*

источники Франка — Рида как таковые, несомненно, существуют, но и поверхность играет роль протяженного источника дислокаций, и в настоящее время она кажется более важной, чем сетка дислокаций [15].

Не ясно также, чем определяется наблюдаемое критическое скалывающее напряжение в металлах — критическим напряжением срабатывания источников или сопротивлением движению дислокаций. Результаты исследований Паркера и др. [27] подвижности малоугольных границ зерен под действием скалывающих напряжений (см. гл. 19) заставляют отдать преимущество последнему предположению. Дислокации, образуя границу, которая много длиннее, чем средняя длина источника в металле (цинк), чтобы приобрести подвижность, требуют напряжения того же порядка, что и наблюдаемые критические скалывающие напряжения. Зегер и др. [32] защищают теорию, согласно которой в гранецентрированных кубических металлах критическая сдвиговая прочность определяется упругим взаимодействием между дислокациями, особенно взаимодействием между движущимися дислокациями и исходной сеткой дислокаций. Дальнейшее обсуждение этого вопроса приведено в гл. 7 и 8.

§ 4. Упрочнение

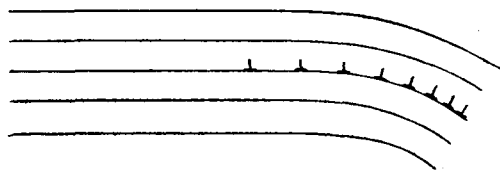
Во всех металлах имеет место явление упрочнения, т. е. повышение напряжения течения деформируемого металла по мере увеличения деформации. Объяснение этого явления (имеющего всеобщее важное значение) с помощью понижения подвижности дислокаций следует считать фундаментальной задачей дислокационной теории пластичности кристаллов.

Упрочнение определяется также одним или несколькими из перечисленных в предыдущем параграфе процессов. Силы Пайерлса могут быть исключены, во-первых, так как они очень малы, чтобы объяснить часто очень большие скорости упрочнения (напряжение течения увеличивается в 100—10 000 раз за первые 100% деформации), и, во-вторых, потому, что силы Пайерлса не должны зависеть от предварительной деформации. Рост упрочнения с увеличением деформации указывает на зависимость упрочнения от плотности дислокаций. Согласно существующим данным, эта величина также растет очень быстро с ростом деформации. Она повышается от 10^6 — 10^8 см⁻² в недеформированных металлах до 10^{11} — 10^{12} см⁻² в сильно упрочненных металлах и насыщается примерно при 10^{12} см⁻² [17]. Это повышение плотности дислокаций может легко регистрироваться рентгенографическими методами или путем наблюдения за поверхностью с помощью микроскопа (см. также гл. 16) и оказывается одним из наиболее заметных эффектов деформации.

Упругое взаимодействие между дислокациями удовлетворяет указанному условию, т. е. оно растет с увеличением плотности дислокаций; в первом приближении оно примерно пропорционально корню квадратному из плотности дислокаций. В сильно наклепанных металлах, в которых плотность дислокаций в 10^4 — 10^5 раз больше, чем в недеформированных металлах, напряжение течения должно быть в 100—1000 раз выше, чем начальное критическое скалывающее напряжение. На практике действительно наблюдались отношения примерно такого порядка величины. Несомненно, поэтому, что существенная доля упрочнения определяется упругим взаимодействием дислокаций. Тем не менее детальное изучение характеристик упрочнения металлических кристаллов в зависимости от деформации, температуры и ориентации совместно с тщатель-

ным исследованием рельефа поверхностей показывает, что в явлении упрочнения существенную роль играют и более сложные эффекты, чем упругое взаимодействие.

Вероятно, наиболее важным из этих так называемых *геометрических* эффектов является взаимодействие (почти) параллельных дислокаций, движущихся по разным пересекающимся плоскостям скольжения. В результате взаимодействия образуется комбинированная дислокация, которая неподвижна (*сидячая дислокация*). В гл. 4, § 5, п. 1, мы уже упоминали о возможности образования таких *барьеров* в г. ц. к. кристаллах. Источник Франка — Рида на плоскости, в которой имеется барьер, может испускать только ограниченное число дислокационных петель даже при повышающемся скалывающем напряжении, так как петли не могут двигаться от источника дальше, чем это позволяет барьер, и будут образовывать около него скопление. С такими скоплениями дислокаций связаны дальнедействующие упругие напряжения, и можно показать, что в месте



Фиг. 36. Кривизна плоскостей решетки вблизи скоплений краевых дислокаций. Тонкие линии обозначают лишние полуплоскости, связанные с этими дислокациями.

нахождения источника эти напряжения противодействуют активирующим скалывающим напряжениям, быстро уменьшая их до значений, меньших, чем критические напряжения срабатывания источника. Большие напряжения появляются также поблизости от скоплений в других плоскостях, что ограничивает подвижность дислокаций в других системах скольжения [25].

Поблизости от скоплений дислокаций решетка искривлена, как это показано на фиг. 36 (для случая чисто краевых дислокаций). Эта кривизна легко может достигнуть заметной величины; например, когда 100 параллельных дислокаций одного знака распределены на участке в 5000 межатомных расстояний, плоскости решетки изгибаются на угол в несколько градусов. Аналогичное искривление плоскостей скольжения наблюдается в *полосах сброса*, показанных, например, на фото 12. Появление полос сброса действительно прямо связано с существованием скоплений дислокаций (см. гл. 7, § 1).

Третьим важным фактором упрочнения кристаллов является взаимное пересечение *непараллельных* дислокаций. Оно обычно ведет к образованию ступенек, которые должны двигаться неконсервативно (переползать) вместе с дислокацией, на которой они возникли (см. гл. 3, § 5, п. 3), и образовывать точечные дефекты — вакансии и межузельные атомы. Для обоих этих процессов необходима энергия активации, которая зависит от приложенных напряжений. При отсутствии соответствующих флуктуаций напряжение, необходимое для перемещения ступенчатой дислокации, должно увеличиваться. Эти процессы начинают играть роль только на поздних стадиях упрочнения, когда плотность дислокаций достигает столь большого значения, что пересечения становятся частыми (например, после деформации на 20—50%).

Препятствовать движению дислокаций могут не только дислокации в пересекающихся плоскостях скольжения, но также и примеси и дефекты, если их величина больше нескольких межатомных расстояний; в этом случае они могут также действовать, как эффективные препятствия скольжению. В самом общем случае такие препятствия оказываются очень эффективными ингибиторами скольжения, так как они действуют двояко: ограничивают перемещения дислокаций и запирают источники.

Все неоднородности в кристаллической решетке металлов действуют как препятствия для движения дислокаций. Очень эффективными препятствиями являются также границы зерен в поликристаллических металлах, которые могут действовать даже как «ловушки» для движущихся дислокаций. Достигнув такой границы, дислокация иногда «растворяется» в ней и оказывается потерянной для дальнейшего процесса деформации. Часто образуются скопления, которые, достигнув определенной величины, способствуют распространению скольжения по другую сторону от границ, т. е. в соседнем зерне.

Поликристаллические образцы обычно имеют более высокое критическое скалывающее напряжение, чем монокристаллы в благоприятных ориентациях. Происходит это потому, что поликристаллический образец нельзя ориентировать так, чтобы скольжение в любом кристаллите происходило только по той системе, в которой действующее скалывающее напряжение максимально. Для того чтобы согласовать деформации различных кристаллитов, в каждом зерне должны действовать обычно две или более, вплоть до пяти и даже шести, систем скольжения. Это, конечно, вызывает необходимость повышения напряжений и ведет к более быстрому упрочнению.

Из сказанного ясно, что с помощью дислокационных гипотез можно объяснить качественно не только низкое значение критических скалывающих напряжений, но также и явление упрочнения металлических кристаллов. В следующих двух главах рассматривается количественная сторона перечисленных в настоящей главе эффектов и гипотез.

Присутствие большого числа дислокаций и точечных дефектов в пластически деформированных металлах проявляет себя не только в механических свойствах, но также и в других физических свойствах. Например, электрическое сопротивление заметно возрастает, особенно в чистых металлах при низких температурах, когда тепловое и (обусловленное примесями) остаточное сопротивление малы. Некоторые типы внутреннего трения в металлах также становятся более заметны после пластической деформации, и диффузия посторонних атомов сквозь металл, так же как и скорость самодиффузии, может быть заметно повышена. Гл. 14—18 специально посвящены количественному рассмотрению этих явлений.

Глава 7

ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В ПРОЦЕССЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

§ 1. Источники дефектов в монокристаллах, находящихся под действием напряжений¹⁾

Как уже отмечалось, в каждом недеформированном или хорошо отожженном металлическом кристалле содержится пространственная сетка дислокаций (см. гл. 3, § 6 и гл. 6, § 3). Если к кристаллу приложено напряжение, то элементы этой сетки могут действовать, вообще говоря, как источники Франка — Рида, поскольку их концы более или менее прочно закреплены. Вместе с тем, как было уже отмечено в гл. 6, § 3, источниками часто служат не сегменты дислокационной сетки, а какие-то другие структурные элементы, природа которых пока еще не известна²⁾; возможно, что их действие обуславливается присутствием свободной поверхности кристалла. Вполне вероятно, что такого рода источники также являются дислокационными элементами или петлями, — тогда применительно к ним остается в силе все то, что имеет место для сегментов дислокационной сетки, а именно, данный источник начинает генерировать дислокации, если составляющая скалывающего напряжения в направлении его вектора Бюргерса достигает критической величины

$$\tau_{кр.} = \frac{\alpha G b}{l}, \quad (7.1)$$

где l — длина элемента, служащего источником, а коэффициент α близок по порядку величины к единице. Генерация дислокаций происходит лишь в том случае, если действие источников не ограничивается какими-либо другими причинами. Прежде всего необходима соответствующая ориентация вектора Бюргерса источника. В гранецентрированных кубических металлах направлением вектора Бюргерса для большей части дислокаций служат

¹⁾ В данной главе при рассмотрении источников Франка — Рида везде предполагается, что они плоские. Между тем чаще встречаются так называемые спиральные источники Франка — Рида. Сегмент спирального источника заключен между двумя такими полюсными дислокациями, для которых разность нормальных к плоскости скольжения составляющих векторов Бюргерса не равна нулю. На кольцах дислокаций, испускаемых такими источниками, должны образовываться ступени. Каждое последующее кольцо имеет ступень большую, чем предыдущее, поэтому таким способом легко объяснить наличие дислокаций с любой величиной ступени. Подробнее об образовании на дислокациях больших ступеней за счет спиральных источников Франка — Рида и о самих спиральных источниках см. в работах [8*]. — *Прим. ред.*

²⁾ В настоящее время этот вопрос частично выяснен. Известно, что источниками дислокаций могут служить местные включения инородных фаз [9*], границы зерен и двойников [10*, 11*], границы фольги [10*], свободные поверхности и др. [12*]. — *Прим. ред.*

направление $\langle 110 \rangle$ (см. табл. 3); поэтому если в данной области кристалла имеется одноосное напряжение, то, вообще говоря, лишь $1/8$ часть расположенных здесь элементов, служащих источниками, будет выгодно ориентирована (предполагается, что элементы ориентированы произвольно). Раньше других начнут действовать наиболее длинные источники, затем будут включаться все более короткие элементы; на соответствующих этапах вступают в действие источники с новыми ориентациями.

Действию источников могут препятствовать другие дислокации и иные дефекты структуры, а также закрепление исходных источников, например, атомами примеси¹⁾.

Присутствие других дислокаций всегда повышает критическое значение скалывающего напряжения, необходимое для работы источника, так как они мешают свободному расширению элемента, служащего источником Франка — Рида. Соответственно уменьшается подвижность, или, иными словами, действующее напряжение. Взаимодействие дислокаций с примесными атомами также приводит часто к росту критического скалывающего напряжения. Однако в данном случае в отличие от предыдущего, если происходит «прорыв», то для последующего перемещения дислокационного сегмента требуется значительно меньшее напряжение, чем для его старта. Это приводит к появлению так называемого *зуба* на площадке текучести. Обсуждение данного явления мы отложим до гл. 9.

Преодолению дислокациями препятствий и освобождению дислокаций от удерживающих их атомов могут способствовать тепловые колебания решетки кристалла. Термическая активация начинает играть заметную роль, если выполняется условие $U \leq 10kT$ (по порядку величины), где U — высота барьера (с протяженностью порядка межатомных размеров), который должен быть преодолен; например, величиной U может быть разность между энергией связи примесного атома и линейным натяжением дислокации или энергия образования ступеньки на дислокации. Вопрос о термических активациях также рассмотрен в гл. 9. Действие же «чистого» источника Франка — Рида, разумеется, не зависит от температуры — по крайней мере в той степени, в которой можно пренебречь силами Пайерлса.

Каждая петля радиусом R , порожденная источником, создает *встречное напряжение*, действующее на следующие петли. Величина этого напряжения легко может быть найдена, например, по методу Пича и Кёлера (см. гл. 3, § 2). Она составляет

$$\tau_b = \frac{\gamma G b}{R}, \quad (7.2)$$

где

$$\gamma = \frac{1}{2\pi} \frac{1-\nu}{2-\nu};$$

для металлов $\gamma \approx 0,1$.

По мере расширения петли это напряжение уменьшается; тем не менее оно делает невозможной непрерывную работу источника. Источник получает возможность испускать дислокационные петли лишь через определенные промежутки времени, а именно когда результирующее напряжение в месте расположения источника вновь приобретает достаточно большую величину. За это время последняя порожденная петля должна

¹⁾ Уточнение формулы (7.1) с учетом образования ступенек на испускаемой источником дислокации проведено в работе [13*]. — *Прим. ред.*

успеть пройти такое расстояние δ , чтобы выполнялось неравенство

$$\frac{\gamma G b}{\delta} \ll \tau_{кр.} = \frac{\alpha G b}{l},$$

или

$$\delta \gg \frac{\gamma}{\alpha} l. \quad (7.3)$$

Поскольку $\gamma/\alpha \approx 0,1$, это условие можно записать в виде

$$\delta \gg l. \quad (7.4)$$

Пусть v — скорость расширения дислокационной петли. (Относительно этой величины для металлов известно лишь, что она может быть достаточно высокой — порядка 10^3 — 10^4 см/сек; в ионных и гомеоплярных кристаллах эта скорость может меняться на много порядков величины в зависимости от напряжения и температуры.) При этом в результате действия одного лишь встречного напряжения каждый источник Франка — Рида обладает определенным, характерным для него минимальным периодом задержки θ , который по порядку величины составляет

$$\theta \approx \frac{l}{v}. \quad (7.5)$$

В металлах это время обычно очень мало, примерно 10^{-7} сек, тогда как в ионных и гомеоплярных твердых телах при определенных условиях могут наблюдаться периоды задержки порядка многих минут (см. гл. 30).

Действие источников Франка — Рида приводит к увеличению плотности дислокаций в материале, а в результате пересечения дислокаций и движения дислокационных ступенек (механизм этого явления рассмотрен в гл. 3) возрастает также и концентрация точечных дефектов. Рядом авторов были сделаны попытки найти количественное выражение для увеличения концентрации дефектов с ростом напряжения или деформации. Такого рода выражения должны обязательно сильно зависеть от деталей той модели, которая принимается для описания формы движущейся дислокационной линии, способа образования точечных дефектов, от наличия или отсутствия внутренних барьеров и т. д. На данном этапе еще не представляется возможным обсудить достоинства той или иной модели. Однако ввиду очень большого значения количественной теории образования дефектов в ходе пластического течения, особенно в тех случаях, когда рассматривается влияние этих дефектов на физические свойства кристалла, мы упомянем уже в этой главе некоторые результаты, полученные к настоящему времени.

Дислокации

1. Простейшая модель, которую можно себе представить, — это совокупность независимых источников Франка — Рида, испускающих петли в виде концентрических окружностей. Петли расширяются до тех пор, пока не встречаются поверхности. Пока влияние поверхности пренебрежимо мало, каждой петле отвечает прирост деформации, величина которого пропорциональна площади этой петли, в то время как длина дислокации пропорциональна радиусу петли. Таким образом, для каждой петли имеем

$$d \sim s^{1/2}, \quad (7.6)$$

где d — прирост плотности дислокаций, а ε — пластическая деформация, вносимая данной петлей. Поскольку число петель возрастает со временем и поскольку они не могут расширяться неограниченно, эта формула не может быть применена ко всему материалу в целом. Принимая во внимание образование точечных дефектов и сравнивая величину энергии, затраченной в процессе пластической деформации (в процессе расширения дислокационных петель), с энергией, накопленной возникшими при этом дефектами решетки, ван Бюрен пришел к следующему соотношению для общей плотности дислокаций D на начальных стадиях деформации [1, 2]:

$$D = 10^6 (D_0 N)^{1/3} \varepsilon^{3/4} \text{ см}^{-2}, \quad (7.7)$$

где совокупность не представляющих интереса коэффициентов и постоянных объединена в общем множителе 10^6 (для меди), D_0 — плотность «дислокационного леса», или сетки дислокаций, имевшихся уже перед деформацией, а N — объемная концентрация источников. Данная формула относится лишь к случаю скольжения в одной системе. Если же имеет место скольжение в ряде систем и оно достигает такой степени, что вновь возникшие дислокации начинают взаимно пересекаться (стадия III; см. гл. 8), то вместо (7.7) следует использовать линейное соотношение¹⁾

$$D = 10^8 N^{1/3} \varepsilon. \quad (7.8)$$

2. Хаазен и Лейбфрид [4] и Фридель [3] рассмотрели случай наличия в материале фиксированных барьеров, ограничивающих расширение петель определенным максимальным расстоянием L . При этом оказывается ограниченным также и число петель, испускаемых каждым источником, так как встречное напряжение, оказываемое всеми образовавшимися петлями, полностью подавляет работу источника. Эта модель («с фиксированными барьерами») приводит к линейной зависимости плотности дислокаций от величины деформации:

$$D = \frac{2}{Lb} \varepsilon. \quad (7.9)$$

3. Наконец, Зегер [6] рассмотрел случай, когда предельное расстояние L зависит от плотности дислокаций. Он считает, что поскольку барьеры возникают в результате взаимодействия дефектов структуры, то число барьеров обязательно должно возрастать по мере деформации («модель с переменным числом барьеров»). Основываясь на электронно-микроскопических наблюдениях длины линий скольжения в меди (см., например, Зегер и др. [7]), Зегер полагает

$$L = L_e - \text{постоянно для краевых дислокаций}, \quad (7.10)$$

$$L = L_s = \frac{\Lambda}{\varepsilon - \varepsilon^*} \quad (\varepsilon > \varepsilon^*) \text{ — для винтовых дислокаций},$$

где $\Lambda \approx 3 \cdot 10^{-4}$ см (из наблюдений), а величина ε^* составляет несколько процентов. Рассматривая прямые дислокационные линии, можно прийти тогда к следующей формуле для плотности дислокаций:

$$D = \frac{\varepsilon - \varepsilon^*}{L_e b} + \frac{(\varepsilon - \varepsilon^*)^2}{\Lambda b}. \quad (7.11)$$

¹⁾ Автор выражает признательность Ломер, обратившей его внимание на это обстоятельство.

Благодаря тому, что расстояния, охватываемые сдвигами, уменьшаются по мере увеличения деформации, плотность дислокаций возрастает с ростом деформации не пропорционально ей, а быстрее.

Подставляя во все эти формулы численные значения для меди ($D_0 = 10^8 \text{ см}^{-2}$, $N = 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $b = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$), получаем приближенные теоретические значения для плотности дислокаций, приведенные в табл. 7.

Таблица 7
Зависимость плотности дислокаций от деформации

Деформация ε , %	Плотность дислокаций, см^{-2}		
	из баланса энергии	модель с фиксированными барьерами	модель с переменным числом барьеров
1	10^8	10^8	10^8
10	$5 \cdot 10^8$	10^9	$3 \cdot 10^9$
100	$3 \cdot 10^{10} - 10^{11}$	10^{10}	10^{11}

Как хорошо известно, после глубокой деформации плотность дислокаций в металлах достигает насыщения в области значений вблизи 10^{12} см^{-2} .

Точечные дефекты.

Количественные оценки скорости образования точечных дефектов находятся в еще менее удовлетворительном состоянии. Эта скорость определяется не только моделью, описывающей генерацию и движение дислокаций, но также и механизмом возникновения точечных дефектов: это может быть движение дислокационных ступенек либо объединение двух отрезков дислокаций с противоположными знаками, расположенных в соседних плоскостях скольжения, причем в результате появляется ряд точечных дефектов [3] (см. гл. 3). Были предложены различные варианты механизма такого рода рекомбинации; однако они не представляют в данном случае особого интереса и поэтому здесь не обсуждаются¹⁾.

В соответствии с выбором той или иной модели и механизма мы можем получить различные теоретические соотношения. С моделью ван Бюрена связан по самому ее существу механизм движущихся ступенек. Для каждой расширяющейся петли число ступенек пропорционально числу пересеченных дислокаций, т. е. величине $D_0 A$, где A — охватываемая площадь. Количество вакансий или межузельных атомов, оставляемых ступенькой в виде следа, в среднем, в свою очередь, пропорционально радиусу расширяющейся петли. Поэтому для каждой данной петли

$$f \sim \varepsilon^{3/2}, \quad (7.12)$$

где f — число возникших точечных дефектов. Рассматривая по-прежнему формирование новых петель и учитывая энергетический баланс, ван Бюрен получил следующее выражение для объемной концентрации точечных дефектов F на начальных стадиях деформации [2]:

$$F = 10^{16} \left(\frac{D_0^3}{N} \right)^{1/4} \varepsilon^{5/4} \text{ см}^{-3}. \quad (7.13)$$

¹⁾ В настоящее время получены довольно убедительные экспериментальные данные об образовании межузельных атомов в процессе деформации при низких температурах [14*]. — Прим. ред.

В случае скольжения в нескольких системах это выражение следует заменить выражением

$$F = 10^{21} \varepsilon^2. \quad (7.13a)$$

В модели с фиксированными барьерами не только плотность дислокаций, но также и концентрация точечных дефектов увеличивается пропорционально деформации, поскольку обе эти величины пропорциональны охватываемой площади. Предполагая, что справедлив механизм движущихся ступенек, получаем

$$F = \frac{LD_0}{b^2} \varepsilon, \quad (7.14)$$

где L — предельное расширение петель. Если же наиболее существенным источником точечных дефектов является объединение отрезков дислокаций, то вместо (7.13) имеем

$$F = \frac{l}{L^2 b^2} \varepsilon. \quad (7.15)$$

Здесь l — длина рекомбинирующих отрезков; по-видимому, по порядку величины она отвечает длине источников.

В модели с переменным числом барьеров получаются очень сильно отличающиеся результаты в зависимости от того, какой принят механизм возникновения точечных дефектов. Детальный анализ этих вариантов увел бы нас слишком далеко от основного предмета; поэтому приведем здесь лишь результаты:

Механизм движущихся ступенек (логарифмическая зависимость)

$$F = \frac{\Lambda D_0}{b^2} \ln(\varepsilon - \varepsilon^*). \quad (7.16)$$

Рекомбинационный механизм (квадратичная зависимость)

$$F = \frac{l}{2\Lambda L_e b^2} (\varepsilon - \varepsilon^*)^2. \quad (7.17)$$

В табл. 8 приведены численные значения, получаемые из приведенных формул (по-прежнему для меди).

Таблица 8

Скорость образования точечных дефектов

Деформация ε , %	Скорость образования дефектов, см ⁻³				
	из баланса энергии	модель с фиксированными барьерами		модель с переменным числом барьеров	
		движущиеся ступеньки	рекомбина- ция	движущиеся ступеньки	рекомбина- ция
1	$5 \cdot 10^{17}$	10^{19}	10^{14}	10^{18}	10^{15}
10	10^{19}	10^{20}	10^{15}	10^{19}	10^{17}
100	10^{21}	10^{21}	10^{16}	10^{19}	10^{19}

Совершенно очевидно, что рекомбинационный механизм, по крайней мере в той форме, в которой он был предложен Фриделем, дает значительно меньшую концентрацию дефектов, чем механизм движущихся ступенек. Как мы увидим в гл. 15, опыты показывают, что имеют место намного

большие концентрации. В связи с этим мы склонны отдать предпочтение механизму движущихся ступенек.

Из табл. 7 и 8 можно видеть, что численные различия между разными моделями, использующими этот механизм, относительно невелики, между тем как предпосылки, на основе которых получены данные значения, различаются очень сильно. Это обстоятельство дает нам некоторые основания относиться с известным доверием к количественным данным этих таблиц в тех случаях, когда привлекается механизм движущихся ступенек.

Можно найти ряд доводов — и они действительно были выдвинуты — в пользу того, что концентрацию дефектов следует вычислять не в зависимости от деформации, а в зависимости от напряжения (напряжения пластического течения), поскольку именно эта последняя величина определяется количеством дефектов в решетке. Подобный аргумент, вообще говоря, справедлив. Однако в большинстве имеющихся в настоящее время экспериментов независимой переменной служила деформация, как наиболее легко варьируемая и измеряемая величина (см. гл. 15); кроме того, еще недостаточно известно, каким именно образом напряжение пластического течения связано с количеством дефектов.

Изучение этого вопроса относится уже к анализу явлений упрочнения, которому посвящена следующая глава.

Глава 8

ДЕФОРМАЦИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ В ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННЫХ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

§ 1. Взаимодействие между дислокациями

Поскольку мы не ставим себе целью пересказывать в этой книге уже существующие работы по теории пластической деформации металлов, мы проведем лишь краткое рассмотрение некоторых соображений, выдвинутых для объяснения явления деформационного упрочнения в металлах. Мы ограничим при этом наше внимание только гранецентрированными кубическими кристаллами, поскольку они были изучены наиболее подробно. Вообще говоря, деформационное упрочнение вызывается взаимодействием между дислокациями: с увеличением деформации растет количество дислокаций и их взаимодействие начинает играть все большую роль. В результате все труднее оказывается продолжать деформацию.

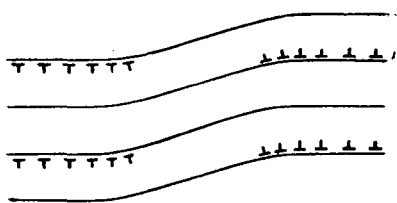
Один из самых наглядных случаев взаимодействия дислокаций, непосредственно наблюдаемый с помощью микроскопа, — это формирование *полос сброса* (фото 12), рассматриваемое в гл. 6. Полосы приблизительно перпендикулярны к той системе скольжения, к которой они относятся. Линии скольжения внутри полос сброса искривляются подобно вытянутой букве *S*. Наиболее отчетливо они бывают видны на тех сторонах кристалла, которые перпендикулярны к плоскостям скольжения и параллельны направлению скольжения. По Мотту [17], появление полос сброса обуславливается остановкой друг против друга в соседних плоскостях скольжения большого числа дислокаций с противоположными знаками, оказавшихся неспособными по тем или иным причинам пройти друг другу навстречу (фиг. 37). По искривлению *плоскостей скольжения*, наблюдаемому на опыте, и по расстоянию между ними можно найти число дислокаций, скопившихся в каждой плоскости. Пусть d — расстояние между плоскостями скольжения и ν — число дислокаций в скоплении на единицу длины; тогда отношение ν/d есть число дислокаций на 1 см^2 . Если все дислокации чисто краевого типа, то локальная кривизна составляет

$$\frac{1}{R} = \frac{b\nu}{d}. \quad (8.1)$$

Если воспользоваться данными для алюминия после умеренной деформации, то величине ν следует приписать значение порядка миллиона на 1 см . Поскольку ширина полосы сброса составляет обычно около 10^{-3} см , число дислокаций, накапливающихся в каждой плоскости скольжения, достигает примерно 1000.

Полосы сброса обязаны своим происхождением наличию определенного рода барьеров (вероятнее всего, что это дислокации, лежащие

в другой плоскости скольжения, пересекающей данную), дальние поля напряжения которых взаимодействуют с приходящими дислокациями, тормозя их движение, равно как и движение дислокаций, идущих навстречу [17]. Ломер [14] и Коттрел [4] показали, что растянутые дислокации на пересечении плоскостей скольжения могут создать барьеры по чисто геометрическим причинам — во всяком случае, в плотно упакованных структурах — посредством образования так называемых сидячих дислокаций Ломера — Коттрела (см. гл. 3, § 5, п. 1). Эти представления вполне согласуются с наблюдениями, которые пока-

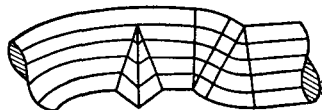


Фиг. 37. Дислокационная модель полосы сброса (плоскость фигуры перпендикулярна к плоскости скольжения и параллельна направлению скольжения).

зали, что полосы сброса в монокристаллах образуются лишь при наличии скольжения в нескольких системах, причем появляются они, как правило, одновременно с возникновением линий скольжения во вторичной системе. В гексагональных металлах не обнаруживается полос сброса такого типа, однако наблюдается близкое по своему характеру явление. Сбросы в гексагональных кристаллах (фото 20) ограничены стенками из краевых дислокаций, подобными дислокационным грани-

цам блоков (фиг. 38; см. также гл. 19). Плоскости скольжения не имеют при этом непрерывного искривления, а резко изменяют ориентацию в одном месте. Обычные полосы сброса в таких кристаллах не образуются, поскольку имеется лишь одна система скольжения.

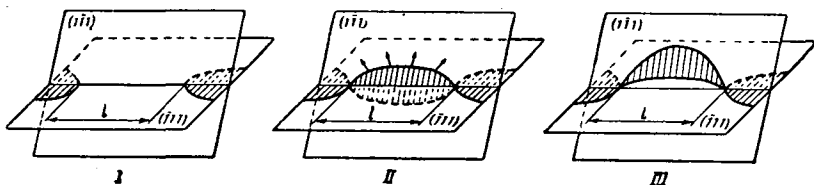
Другой очень важный процесс, тормозящий движение дислокаций, — это пересечение непараллельных дислокаций, рассмотренное в гл. 3 и 7. Явление усложняется, если дислокации являются растянутыми, так как в этом случае пересечение происходит лишь после того, как на дефекте упаковки возникает *перетяжка* (см. фиг. 18). Для образования перетяжки требуется дополнительная затрата энергии; Шёк и Зегер [19] показали, что для меди эта энергия значительно больше, чем для алюминия. Такое различие связано с соответствующей разницей в поверхностном натяжении дефектов упаковки: для алюминия оно велико (порядка нескольких сотых Gb^3 , т. е. нескольких электронвольт на один атом в плоскости дефекта упаковки); при этом ширина растянутой дислокации мала (порядка одного-двух межатомных расстояний) и перетяжка образуется легко. В меди и особенно в золоте энергия дефекта упаковки составляет лишь одну сотую Gb^3 или даже меньше, т. е. несколько десятых долей электронвольта; поэтому растянутые дислокации имеют значительную ширину — от 3 до 20 межатомных расстояний. В данном случае образование перетяжки затруднено. Подробнее об этом сказано в § 5 настоящей главы.



Фиг. 38. Структура границ сбросов в кристалле с гексагональной решеткой.

В г. ц. к. кристаллах образование перетяжек играет также решающую роль в процессе *поперечного скольжения* растянутых дислокаций. Растянутая винтовая дислокация, лежащая в плоскости $(\bar{1}\bar{1}1)$, может выйти при определенных условиях в плоскость $(1\bar{1}1)$, например если в этой последней имеется достаточно большая компонента скалывающего напряжения вдоль соответствующего направления вектора Бюргерса

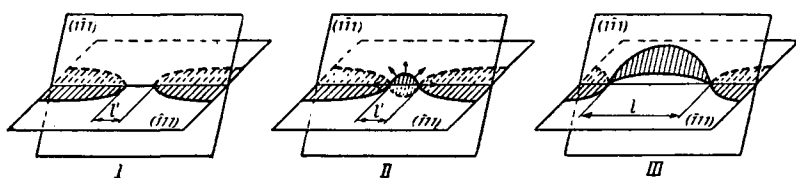
[110] (фиг. 39). Чтобы такой переход произошел, дислокационная линия должна прежде всего образовать перетяжку на определенном интервале l . Поэтому в алюминии процесс поперечного скольжения значительно более вероятен, чем в благородных металлах и меди. Фридель [11] указал, что для выхода отрезка дислокации в другую плоскость скольжения вовсе не обязательно, чтобы перетяжка одновременно охватила всю длину этого отрезка: процесс поперечного скольжения может распространяться вдоль дислокации подобно волне (фиг. 40). Тогда величина энергии активации оказывается намного ниже и сильно зависит от напряжения. Каковы бы ни были детали механизма, следует полагать, что поперечное скольжение имеет место прежде всего вблизи препятствий



Фиг. 39. Поперечное скольжение растянутой винтовой дислокации (Зегер [22]). I, II и III — последовательные этапы процесса. Прежде всего необходимо образование перетяжки по всей длине l .

для обычного скольжения. Если процессу предшествовало образование дислокационного скопления, то растянутая головная дислокация уже заметно «сжата» напряжением, действующим со стороны следующих дислокаций, и поперечное скольжение пойдет, следовательно, легче. Подобным образом дислокации могут обходить препятствия.

Поперечное скольжение обуславливает внезапную замену одной плоскости скольжения на другую (имеются в виду плоскости октаэдра),



Фиг. 40. Поперечное скольжение растянутой винтовой дислокации (Фридель [11]). Вначале перетяжка образуется на небольшом расстоянии l' , а затем постепенно растет до величины l .

что непосредственно наблюдается по очертаниям линий скольжения на поверхности умеренно деформированных кристаллов меди (см. фото 18), а также фрагментацию полос скольжения в кристаллах после глубокой деформации (фото 19). Это последнее явление отражает, по всей вероятности, процесс двойного поперечного скольжения, когда участок дислокации, испытавший поперечное скольжение, начинает действовать как источник новых дислокационных петель в плоскости скольжения, параллельной той исходной плоскости, в которой происходило движение дислокаций до наступления поперечного скольжения. Таким путем полоса скольжения может расти в ширину.

Решающее значение величины энергии дефектов упаковки для процесса поперечного скольжения подчеркивается в ряде работ Зегера и др. [20, 22]. В связи с этим авторы разделяют г. ц. к. металлы на

металлы с низкой энергией дефектов упаковки, такие, как медь, серебро, золото и γ -железо, и металлы с высокой энергией дефектов упаковки — как алюминий, никель и свинец. Пластические свойства этих двух групп металлов значительно различаются. Гексагональные металлы образуют, очевидно, третью группу. Картина пластического течения в о. ц. к. металлах значительно менее ясна и не будет здесь обсуждаться.

Различия в энергии дефектов упаковки для кубических металлов тесно связаны с соответствующим различием в значениях энергии когерентных двойниковых границ. Это вполне понятно, если учесть, что дефект упаковки в г. ц. к. решетке может быть представлен как двойник с толщиной лишь в один-два атомных слоя. Поэтому по величине энергии двойниковой границы (если она известна) оказывается возможным оценить энергию дефекта упаковки: она равна примерно удвоенному значению энергии двойниковой границы. Такого рода подсчеты выполнены для ряда металлов; результаты приведены в табл. 9.

Таблица 9

Энергия и ширина дефектов упаковки в металлах
(данные главным образом из неопубликованной работы Бернера)*

Металл	Энергия дефектов упаковки, эрг/см ²	Ширина дефектов упаковки в межатомных расстояниях
Медь	160	1,5—3,5
Золото	10	11—36
Никель	300	1,1—1,9
Нержавеющая сталь	20	50
α -латунь	30	20
Алюминий	238	1,0—1,8
Свинец	100?	2?

* Эти результаты с некоторыми изменениями теперь опубликованы [32*]. Они далеко не всегда согласуются с полученными другими методами, например [33*]. Значения энергии дефектов упаковки в настоящее время нельзя считать установленными достаточно точно. — *Прим. ред.*

Различия в энергии дефектов упаковки у разных металлов в большой степени определяются тем влиянием, которое оказывают дефекты упаковки на энергию электронов проводимости. Две плотно упакованные конфигурации характеризуются практически одинаковым взаимодействием между двумя ближайшими соседними атомами, присутствие же дефекта упаковки сказывается в основном на расстояниях между атомами, следующими за ближайшими.

Поэтому естественно ожидать, что металлы с большим числом валентных электронов на атом должны обладать более высоким значением энергии дефектов упаковки, чем металлы с меньшим числом электронов на атом. В соответствии с этим алюминий, как трехвалентный металл, имеет значительно большую энергию дефектов упаковки, чем одновалентные благородные металлы; недавно для ряда металлов была установлена более или менее близкая к параболической зависимость величин этой энергии от числа электронов на атом¹⁾. Вместе с тем в сплавах меди с многовалент-

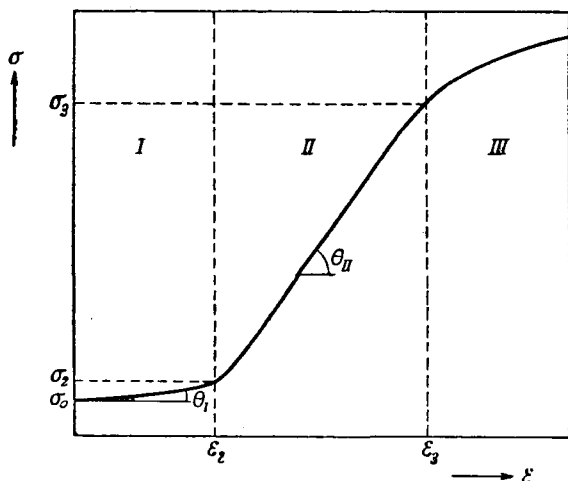
¹⁾ Сапп, частное сообщение. (См. также [32*—34*] и работу [35*] по определению энергии дефекта упаковки в Cu и Ag с различными примесями. — *Прим. ред.*)

ными элементами — цинком, бериллием, германием (фазы Юм-Розери) — величина энергии дефектов упаковки неизменно оказывается пониженной. Очевидно, в данном случае изменения в структуре зон Бриллюэна, обусловленные включениями инородных атомов, преобладают над увеличением числа валентных электронов, приходящихся на атом.

§ 2. Кривая деформации гранецентрированных кубических монокристаллов

Как это следует из работ, начатых Мазингом и сотрудниками в Геттингене и продолженных Дилем и др. [7—9] и многими другими авторами (см. также работы [25*—27*]), кривая деформации г. ц. к. кристалла может быть разделена на три части (фиг. 41). Начальный линейный участок с относительно небольшим наклоном переходит в значительно более крутой, также приблизительно линейный участок и, наконец, наступает последняя, третья, менее крутая, но сильно зависящая от температуры часть, оканчивающаяся разрывом образца.

Первую часть кривой часто называют областью *легкого скольжения*, или *стадией I*; ее продолжительность сильно зависит от ориентации кристалла относительно приложенного напряжения. Исходя из этого,



Ф и г. 41. Схематическое изображение кривой напряжение — деформация металла с гранецентрированной кубической решеткой.

I — область легкого скольжения; *II* — область постоянной скорости деформационного упрочнения; *III* — зависящая от температуры часть кривой.

а также из характера линий скольжения (длинные, прямые, параллельные линии скольжения), можно с уверенностью заключить, что легкое скольжение характеризуется действием лишь *одной* из двенадцати возможных систем скольжения $\{111\}$, $\langle 110 \rangle$ (см. [3, 22]). Имеющиеся в небольших количествах примеси обнаруживают тенденцию к расширению области легкого скольжения, по-видимому, в связи с дополнительным торможением сдвигообразования в менее выгодно ориентированных системах скольжения.

Полосы сброса появляются примерно при том уровне деформаций, который отвечает первому перелому на кривой деформации (ϵ_2). Это обстоятельство, наряду с некоторыми другими характерными микроскопическими чертами (появление более коротких линий скольжения, идущих по разным направлениям), а также быстрый рост скорости деформационного упрочнения указывают на то, что на *стадии II* вступает в действие по крайней мере еще одна система скольжения. Отличительной особенностью кривой деформации на *стадии II* является независимость ее наклона θ_{II} , от температуры, содержания примесей и т. п.; Зегер [22] указывает, что именно эта стадия особенно отчетливо отражает специфические свойства дислокаций в решетке кристалла. Напротив, форма и наклон третьей части кривой деформации заметно зависят от темпера-

Таблица 10

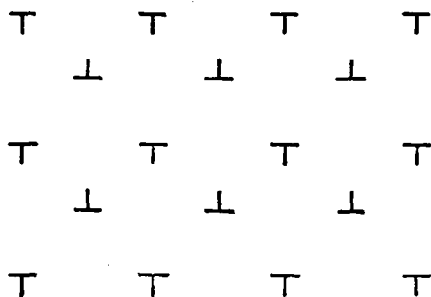
Изменение параметров, характеризующих кривую деформационного упрочнения г. ц. к. металлических монокристаллов

Параметр (см. фиг. 41)	С возрастанием температуры	С перемещением напряжения от центра к углу стереографического треугольника	С увеличением содержания «примеси» в твердом растворе замещения
Критическое скалывающее напряжение σ_0	Слабо уменьшается; 0 при высокой T	Слабо увеличивается	Сильно увеличивается
Напряжение σ_2 , при котором начинается стадия <i>II</i>	Слабо уменьшается	Слабо увеличивается	Сильно увеличивается
$\sigma_2 - \sigma_0$	0	0	0
Напряжение σ_3 , при котором начинается стадия <i>III</i>	Сильно уменьшается	Слабо увеличивается	Сильно увеличивается
Деформация ϵ_2 , при которой начинается стадия <i>II</i>	Сильно уменьшается	Сильно увеличивается	Очень сильно увеличивается
Деформация ϵ_3 , при которой начинается стадия <i>III</i>	Уменьшается	Уменьшается	Слабо увеличивается
Скорость $\dot{\epsilon}_I$ механического упрочнения на стадии <i>I</i>	0	Сильно увеличивается	Уменьшается
Скорость $\dot{\epsilon}_{II}$ механического упрочнения на стадии <i>II</i>	0	Увеличивается	0
Скорость $\dot{\epsilon}_{III}$ механического упрочнения на стадии <i>III</i>	Уменьшается	0	?

туры. Согласно Зегеру и др. [21], данная стадия начинается с началом поперечного скольжения винтовых дислокаций, которое, как мы видели, является термическим активируемым процессом. Быстро растет и число полос сброса. В подтверждение этой точки зрения можно указать еще на одновременное появление больших грубых полос скольжения, формирование которых действительно легко может идти названным механизмом. Промежутки между этими полосами целиком заполняются тонкими короткими линиями скольжения.

В самом конце кривой деформации в кристалле появляются местные концентрации напряжений, ведущие к усилению локальных сдвигов и разрушению. Эта область не поддается пока детальному физическому истолкованию.

В табл. 10 приведены данные о зависимости основных параметров, характеризующих кривую деформационного упрочнения г. ц. к. кристаллов (см. фиг. 41), от температуры, ориентации кристалла при одноосном



Ф и г. 42. К модели механического упрочнения (Тейлор [24]).

растягивающем напряжении и содержания примеси. Эти данные основываются главным образом на работах Зегера и др. в Штутгарте. Там, где это необходимо, в наблюдаемые изменения параметров внесены поправки, учитывающие одновременные изменения упругих постоянных.

Следует отметить своеобразную инвариантность разности $\sigma_2 - \sigma_0$; даже в том случае, когда изменяются скорости деформационного упрочнения на стадии I или II, относительная ширина области легкого скольжения на шкале напряжений остается неизменной.

Хотя в целом форма кривой течения для кубических металлов с низкой и с высокой энергией дефектов упаковки остается одной и той же, имеются и некоторые различия, особенно для той части кривой, которая зависит от температуры. В металлах с высокой энергией дефектов упаковки (алюминий) поперечное скольжение начинается уже при относительно низких напряжениях и температурах — значительно меньших, чем, например, в благородных металлах. Практически вторая стадия у алюминия часто вообще отсутствует и становится заметной лишь при очень низких температурах (см. фиг. 46).

В гексагональных металлах — цинке, магнии, кадмии — пластическое течение характеризуется обычно линейной зависимостью напряжения от деформации на всем протяжении [15, 6]. Особенно это относится к низким и к высоким температурам. В промежуточном интервале температур кривая обнаруживает иногда довольно резкий излом при деформациях порядка 1 или 2. Заметная ориентационная зависимость отсутствует; вместе с тем скорость деформационного упрочнения сильно

зависит от температуры (при комнатной и повышенных температурах). При низких температурах кривая деформации утрачивает температурную зависимость и может, по-видимому, непосредственно сопоставляться с областью легкого скольжения на кривой течения кубических кристаллов. Температурная зависимость при температурах выше комнатной связана, по всей вероятности, с определенным рода возвратом («отдыхом»), протекающим одновременно с развитием пластической деформации (см. гл. 11).

Кривые деформационного упрочнения о. ц. к. металлов в целом сильно зависят от температуры; при низких температурах картина дополнительно усложняется появлением двойникования.

Рассмотрим теперь более подробно теорию деформационного упрочнения г. ц. к. кристаллов¹⁾.

§ 3. Деформационное упрочнение при легком скольжении

Первая теория деформационного упрочнения была выдвинута Тейлором [24]. Эта теория исходит из явления упругого взаимодействия дислокаций, лежащих в различных (параллельных) плоскостях скольжения. Две параллельные краевые дислокации (фиг. 42) не могут пройти друг мимо друга и останавливаются, если движущее их скалывающее напряжение τ не превосходит величины $Gb/8\pi(1-\nu)d$, где d — расстояние между плоскостями скольжения. Если при данном уровне напряжения τ плотность дислокаций достигает значения N (предполагается, что дислокации выстроились в «шахматном порядке»; см. фиг. 42), причем каждая дислокация, перед тем как она застряла, прошла в среднем расстояние L , то пластическая деформация составляет

$$\varepsilon = NbL, \quad (8.2)$$

в то время как скалывающее напряжение, препятствующее дальнейшему движению, (внутреннее напряжение) равно

$$\tau_w \approx \frac{Gb}{8\pi(1-\nu)} N^{1/2} \quad (8.3)$$

(поскольку $d \approx N^{-1/2}$). Приравнявая это напряжение величине приложенного скалывающего напряжения τ (что само по себе представляется сомнительным), находим следующую параболическую зависимость напряжения от деформации:

$$\tau = \frac{1}{8\pi(1-\nu)} G \sqrt{\frac{eb}{L}}. \quad (8.4)$$

Сейчас можно рассматривать как простое совпадение то, что вплоть до недавнего времени действительно наблюдалась обычно подобная параболическая зависимость (в алюминии). Однако в области легкого скольжения, для которой и справедливо в первую очередь соотношение (8.4) (поскольку рассматривается лишь упругое взаимодействие параллельных дислокаций), зависимость напряжения от деформации, как мы знаем, в действительности линейна для плотно упакованных кристаллов.

¹⁾ См. по этому вопросу предисловие редакторов, обзор Инденбома и Орлова [28*], а также работы [29*—31*].—Прим. ред.

Мотт [17] первым отметил, что во всех случаях важная роль в создании деформационного упрочнения должна принадлежать барьерам для движения дислокаций. Он показал, что линейный закон упрочнения действительно может быть получен, если исходить из модели *дислокационных скоплений*, действующих как источники внутренних напряжений. Эта идея была развита затем рядом авторов, в том числе Фриделем и Зегером. В последнее время Зегер [21, 22] предложил очень подробную теорию деформационного упрочнения в г. ц. к. металлах; именно на этих работах и основано главным образом наше последующее описание.

В области легкого скольжения дислокации проходят большие расстояния в своих плоскостях скольжения $\{111\}$, и значительная их часть достигает поверхности (длинные прямые линии скольжения; см. фото 16). Деформационное упрочнение при этом практически отсутствует, пока постепенно не возникнут барьеры для движения дислокаций. Это так называемые барьеры Ломера — Коттрела, рассмотренные в гл. 3, которые образуются в результате слияния двух растянутых дислокаций, принадлежащих пересекающимся плоскостям скольжения. Если ориентация кристалла относительно оси приложенного напряжения такова, что одна система скольжения оказывается существенно выгоднее всех остальных, то возникает очень мало барьеров, скорость упрочнения θ_I мала и легкое скольжение идет вплоть до значительных деформаций. При произвольной ориентации кристалла барьеры образуются сравнительно рано и легкое скольжение распространяется лишь на небольшой интервал деформаций. Опыты показывают, причем, что и при полном отсутствии барьеров коэффициент деформационного упрочнения θ_I остается конечным; возможно, что это основное исходное упрочнение связано с действием сил Пайерлса.

Таким образом, появление барьеров Ломера — Коттрела определяет протяженность и ориентационную зависимость стадии I . Активность каждого источника дислокаций ограничивается формированием барьеров в данной плоскости скольжения, соответствующих одному из трех возможных направлений $\langle 110 \rangle$ в этой плоскости (так как барьеры образуются в результате взаимодействия с дислокациями, лежащими в других плоскостях $\{111\}$).

Пусть n — число петель, образованных каждым источником, A — охватываемая ими площадь (эта величина имеет порядок квадрата расстояния между источником и барьерами). Если при этом имеется ν источников на 1 см^3 , то пластическая деформация составляет

$$\varepsilon = \nu n b A. \quad (8.5)$$

Чтобы оценить величину внутренних напряжений, препятствующих генерации и движению дислокаций, следует допустить, что дислокации расположены не беспорядочно, а собраны в группы, по n в каждой. Используя при этих условиях выражение (8.3), получим

$$\tau_w = \gamma G b n \sqrt{\nu A^{1/2}}, \quad (8.6)$$

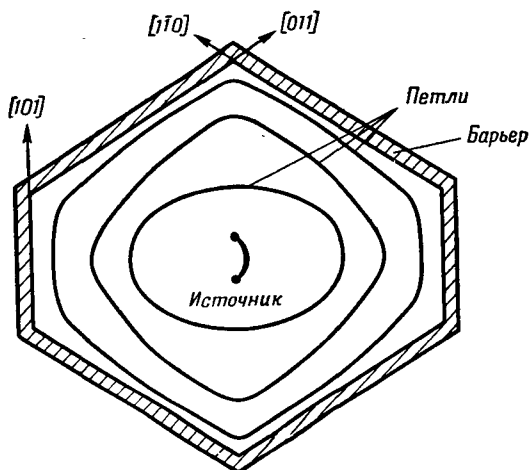
где γ — численный коэффициент порядка 0,1. Таким путем мы находим, что коэффициент деформационного упрочнения θ_I в области легкого скольжения должен быть равен

$$\theta_I = \frac{d\tau_w}{d\varepsilon} = \gamma G (\nu A^{3/2})^{-1/2}. \quad (8.7)$$

Представляется разумным допустить, что как v , так и A практически не зависят от приложенного напряжения, поскольку эти величины определяются в основном геометрией исходного распределения дислокаций. Таким образом, эта модель действительно приводит к постоянной скорости деформационного упрочнения. Количественное согласие с наблюдаемыми значениями θ_I порядка $10^{-3} G$ (см. фиг. 45 и 46) можно получить, если положить $vA^{3/2} \approx 10^4$. Исходя из картины, наблюдаемой на электронно-микроскопических фотографиях, Мадер [16] считает, что для алюминия значения v не должны превышать 10^8 см^{-3} (т. е. очень небольшой величины); это приводит к необходимости считать, что средний путь дислокаций на стадии I составляет по порядку величины около 1 м.м. Тогда из наблюдаемых значений деформации получаем, что число n петель, приходящихся на один источник, должно быть около 10; это соответствует высоте ступенек элементарных сдвигов у слабдеформированных кристаллов, которая составляет лишь несколько десятков ангстрем (см. фото 16). Таким образом, соответствие между использованной простой моделью и опытом следует считать удовлетворительным.

§ 4. Деформационное упрочнение на стадии II

По мере нарастания деформации число барьеров увеличивается, и в конечном счете все источники оказываются полностью окруженными барьерами, как это показано на фиг. 43. Для этого необходимо, чтобы



Ф и г. 43. Источник Френка — Рида, окруженный барьерами Ломе — Коттрелла (Зегер [22]).

Эта схема иллюстрирует условия на стадии II.

скольжение происходило по крайней мере в трех системах: в той, которой принадлежат рассматриваемые источники, и еще в двух, с другими плоскостями $\{111\}$. Известное положение о том, что легкое скольжение исчерпывается с наступлением скольжения в других системах, приобретает теперь более определенный смысл, а именно окончание легкого скольжения наступает тогда, когда сдвигообразование по другим системам достигает такого уровня, что скольжение дислокаций оказывается ограниченным уже во всех направлениях. Естественно при этом, что величина скалывающего напряжения σ_2 , при которой начинается ста-

дия II, в значительной степени определяется ориентацией кристалла относительно оси приложенного напряжения. Гарстон, Хоником и Гритэм [12] нашли, что в чистых монокристаллах меди и алюминия окончанию легкого скольжения отвечает определенная, не зависящая от ориентации кристалла величина разности между скалывающей компонентой приложенного напряжения в направлении скольжения и критическим скалывающим напряжением в данном направлении (см. табл. 10). Полагая, что эта последняя величина характеризует напряжение, необходимое для активации источников Франка — Рида (а такое предположение не может не вызывать сомнений), авторы дают объяснение своим опытам и считают, что легкое скольжение оканчивается при достижении таких напряжений, которых достаточно для начала работы источников во вторичных системах скольжения. Авторы приходят к выводу, что скопления дислокаций должны распространиться при этом на интервалы порядка половины расстояния между барьером и ближайшим источником.

Согласно Дилу и Ребстоку [9], в ходе второй части кривой деформационного упрочнения средняя величина пути, который проходят последовательно испускаемые дислокационные петли, убывает в соответствии с формулой

$$L = \frac{\Lambda}{\varepsilon - \varepsilon^*}, \quad (8.8)$$

где параметр ε^* имеет величину несколько меньшую, чем ε_2 (деформация, при которой начинается стадия II), а Λ имеет порядок величины 10^{-3} см. Это уменьшение промежутков, охватываемых сдвигами, было выведено из микроскопических измерений длины линий скольжения в меди и никеле и интерпретировано как результат непрерывного появления новых барьеров Ломера — Коттрела.

Учитывая наблюдаемую на опыте слабую температурную зависимость напряжения пластического течения на стадии II, можно заключить, что и здесь деформационное упрочнение определяется упругим взаимодействием дислокаций (см. также § 5). Пусть n — по-прежнему число петель, даваемых одним источником, и v' — двумерная плотность источников; тогда

$$\tau_w = \gamma G b n \sqrt{v'}. \quad (8.9)$$

Поскольку справедливо равенство (8.8), соотношение (8.5) утрачивает силу и должно быть заменено выражением

$$\int (\varepsilon - \varepsilon^*) d\varepsilon = \frac{1}{2} (\varepsilon - \varepsilon^*)^2 = n v' b A. \quad (8.10)$$

Используя (8.9) и (8.10), находим, что коэффициент упрочнения на стадии II должен быть равен

$$\theta_{II} = \gamma' G \sqrt{\frac{n b}{\Lambda}}, \quad (8.11)$$

где γ' — численный коэффициент порядка 0,1. В действительности $\theta_{II} \sim 10^{-2} G$, что отвечает значению $n \approx 200$ в соответствии с наблюдениями высоты ступенек, образуемых линиями скольжения на стадии II (см. гл. 6, § 1).

Опыты показывают, что скорость деформационного упрочнения на стадии II постоянна. Это можно объяснить в предположении, что число дислокаций в скоплениях меняется на стадии II лишь незначительно. В этом пункте имеется различие между данной теорией и теорией дефор-

мационного упрочнения, предложенной приблизительно в то же время Фриделем [11]. В качестве основной причины упрочнения на стадии II Фридель также называет сопротивление, оказываемое барьерами Ломера — Коттрела. Однако он считает, что все эти барьеры возникают уже в начале стадии II (когда начинается скольжение в побочных системах), а затем ни количество барьеров, ни их расположение не меняются. Тогда путь, проходимый дислокациями, оказывается постоянным, и непрерывно растет лишь величина n — число дислокаций в скоплениях, — в противоположность теории Зегера. Поскольку этот рост идет пропорционально напряжению [согласно соотношению (8.7)], а деформация пропорциональна величине n , снова получается линейный закон упрочнения. Чтобы объяснить малую величину коэффициента упрочнения (порядка $10^{-2} G$), Фридель вынужден ввести в свою теорию представления об уменьшении встречного напряжения, оказываемого дислокациями на их источник, в результате влияния дислокаций, порожденных источниками в других плоскостях скольжения. Чтобы получить согласие с опытом, приходится считать, что это уменьшение составляет не менее 98%.

В настоящее время еще не представляется возможным сделать выбор между этими двумя теориями. Возражения против теории Фриделя служат: существенная нестабильность вводимого им распределения дислокаций относительно смены знака напряжения, а также опытные данные о том, что длина линий скольжения обратно пропорциональна величине деформации. Против теории Зегера может быть выдвинут следующий довод: допущение о постоянстве числа дислокаций, приходящихся на один источник, представляется на первый взгляд маловероятным, хотя опыты показывают, что высота ступенек, образующихся в местах выхода линий скольжения, слабо меняется на стадии II.

§ 5. Третья стадия кривой деформации. Влияние температуры

На первой и второй стадиях кривой деформации для г. ц. к. кристаллов, как показывают наблюдения, деформационное упрочнение практически не зависит от температуры, если не считать тривиального эффекта, вызываемого температурными изменениями упругих постоянных [18, 1]. Третья часть кривой обнаруживает, однако, значительное влияние температуры: скорость упрочнения падает с повышением температуры. Эта зависимость указывает на роль препятствий, которые должны преодолеваться дислокациями с помощью *термических флуктуаций*. Такими препятствиями могут служить, например: а) барьеры Ломера—Коттрела преодолеваемые либо путем *поперечного скольжения*, либо под действием скалывающего усилия (прорыв), и б) дислокации, *пересекающие* плоскости скольжения рассматриваемых движущихся дислокаций и имеющие винтовую компоненту. Пересечение дислокаций требует энергии активации, которая определяется соотношением (см. гл. 3, § 5, п. 3)

$$U = U_0 - \tau b dl_0, \quad (8.12)$$

где l_0 — среднее расстояние между точками пересечения, d — «диаметр» (растянутой) дислокации и U_0 — энергия образования ступеньки (или перетяжки). Поперечное скольжение также нуждается в энергии активации, численно такой же, как при возникновении перетяжки.

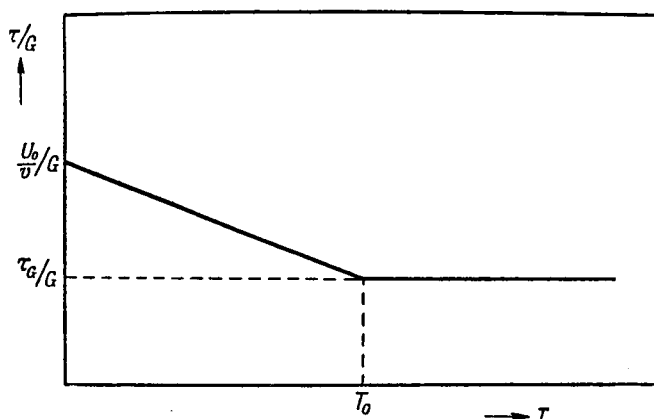
Зегер [20] рассмотрел также теорию термически активируемого движения дислокаций. Полагая, что энергия активации зависит от *эффективного* напряжения (т. е. приложенного напряжения за вычетом упругого взаимодействия τ_G , вносимого остальными дислокациями), автор записывает

$$U = U_0 - v(\tau - \tau_G). \quad (8.13)$$

Здесь v — активационный объем; в случае, когда применимо соотношение (8.12), имеем просто $v = b dl_0$. Скорость деформации можно выразить теперь формально в виде

$$\dot{\epsilon} = N A b v_0 \exp \left\{ - \frac{U_0 - v(\tau - \tau_G)}{kT} \right\}, \quad (8.14)$$

где v_0 — частота колебаний атомов (для металлов порядка 10^{13} сек^{-1}), A — площадь, охватываемая отрезком дислокации между двумя после-



Ф и г. 44. Схематическое изображение температурной зависимости напряжения пластического течения в алюминии (высокая энергия дефектов упаковки).

T_0 — температура перехода в формуле (8.17).

довательными активациями, N — плотность дислокаций, а τ_G дается, как обычно, соотношением

$$\tau_G = \gamma G b N^{1/2}. \quad (8.15)$$

Решая (8.14) относительно τ , имеем

$$\tau = \tau_G \quad \text{при} \quad T \geq T_0;$$

$$\tau = \tau_G + \tau_S, \quad \tau_S = \frac{U_0 - kT \ln (N A b v_0 / \dot{\epsilon})}{b dl_0} \quad \text{при} \quad T < T_0; \quad (8.16)$$

где

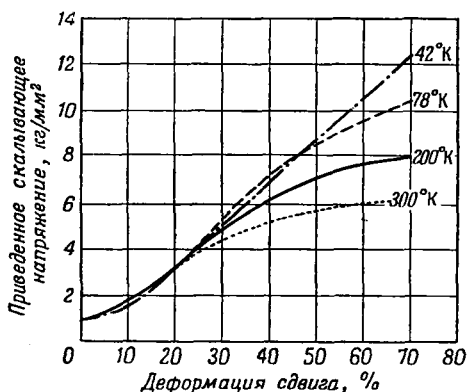
$$T_0 = \frac{U_0}{k \ln (N A b v_0 / \dot{\epsilon})}. \quad (8.17)$$

Таким образом, напряжение состоит из двух частей: не зависящей от температуры (τ_G) и зависящей от температуры (τ_S); последняя играет роль лишь при $T < T_0$ (фиг. 44).

После того как деформационное упрочнение на стадии II достигает такой величины, что термически активируемые процессы уже могут кон-

курировать с неактивируемым скольжением, скорость нарастания упрочнения начинает убывать. Начинается стадия *III*, когда температура оказывает сильное влияние на кривую деформации (фиг. 45 и 46). Для этого релаксационного процесса на стадии *III*, обусловливаемого термической активацией в сочетании с действующим напряжением, Зегер предложил название *динамического отдыха*. Для такого отдыха существенную роль играет приложенное напряжение, поскольку энергия активации U_0 обычно столь велика, что препятствие не может быть преодолено лишь за счет термических флуктуаций (в отличие от статического отдыха, рассматриваемого в гл. 11).

В тех двух случаях, которые нас интересуют (пересечение и поперечное скольжение), энергия активации представляет собой энергию, необходимую для образования перетяжки на растянутой дислокации. Как мы



Ф и г. 45. Кривые напряжение — деформация для монокристаллов меди при разных температурах (Зегер [22]).

Изменения происходят лишь на стадии *III*, когда деформация достигает значительной величины.

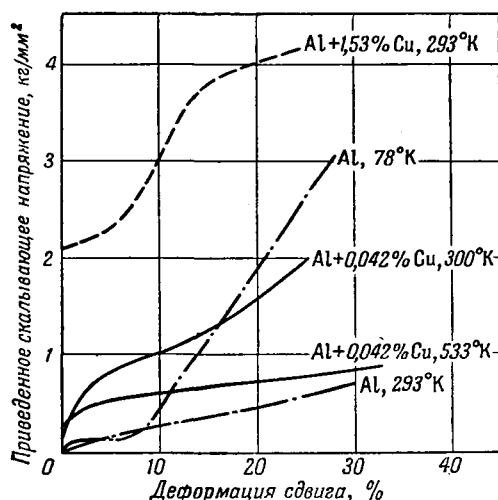
видели в предыдущей главе, эта энергия тесно связана с *энергией дефекта упаковки*. Следовательно, можно оценить величину энергии дефектов упаковки по температурным изменениям кривой деформации. Шёк и Зегер [19] получили следующие значения энергии перетяжек на растянутых дислокациях:

Cu, краевая дислокация	3,9 эв,
Cu, винтовая дислокация	0,84 эв,
Al, краевая дислокация	0,21 эв,
Al, винтовая дислокация	0,11 эв.

Новые данные показывают, что для меди эти значения примерно на 40% ниже; но даже и в этом случае оказывается, что в меди, а также в благородных металлах энергия образования перетяжек слишком велика, чтобы пересечение дислокаций или поперечное скольжение могло идти лишь за счет термических флуктуаций. Таким образом, каждая пересекаемая дислокация, каковы бы ни были ее природа и ориентация, действует как препятствие для сдвигообразования; температура перехода T_0 лежит вблизи комнатной (или несколько выше), и напряжение пластического течения на стадии *III*, согласно формуле (8.16), линейно падает с повышением температуры. Точно так же не может идти с заметной скоростью и поперечное скольжение. Именно такое положение и наблюдается для меди

и золота (см. фиг. 45). (Серебро составляет исключение, возможно, вследствие наличия пленки окиси.) Более подробно об этом сказано в § 6.

Для алюминия энергия образования перетяжек намного меньше, следовательно, значительно ниже лежит и та критическая температура, до которой обнаруживается спад напряжения пластического течения. Температурная зависимость кривой течения часто наблюдается уже после небольших деформаций (см. фиг. 46): скорость деформационного упрочнения не зависит теперь от температуры только при очень малом уровне деформаций и начинает уменьшаться с ростом температуры уже после деформации на несколько процентов. Это означает, что для алюминия стадия II практически отсутствует, а стадия III начинается значительно раньше, чем для меди. При обычных условиях деформации температура



Фиг. 46. Кривые напряжение — деформация для монокристаллов алюминия и сплавов алюминия с медью при разных температурах.

Выше $78^\circ K$ стадия II практически отсутствует.

перехода для алюминия лежит вблизи $200^\circ K$: это значит, что алюминий при температуре жидкого воздуха должен вести себя точно так же, как медь при комнатной температуре (фиг. 46).

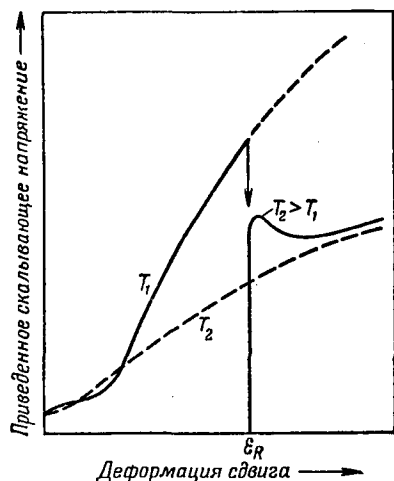
Необходимо подчеркнуть, что отмеченные различия связаны не с различием в точках плавления, а лишь с разницей в энергии дефектов упаковки. Медь ведет себя примерно одинаково и при комнатной температуре и при температуре жидкого воздуха. Алюминий же при комнатной и более высоких температурах отчетливо обнаруживает явления поперечного скольжения и фрагментации полос скольжения. Подробности относительно второго из названных явлений, а также о возможности его протекания в благородных металлах (хотя и вне связи с поперечным скольжением) можно найти у Зегера [21].

§ 6. Деформация при разных температурах. Разупрочнение в процессе деформации

Адамс и Коттрел [1] нашли, что кристаллы меди и алюминия, сильно деформационно упрочненные при $90^\circ K$, обнаруживают значительное падение напряжения пластического течения в ходе дальнейшей деформации

ции при более высокой температуре, а именно при 473°K (фиг. 47). Появляется также отчетливый порог текучести (см. гл. 9). Это явление Коттрел и Стокс [5] назвали *деформационным разупрочнением*.

Эти авторы объясняют данный эффект освобождения скоплений дислокаций, возникших в ходе низкотемпературной деформации, с помощью некоторого термически активируемого процесса, идущего лишь при более высокой температуре. Келли [13] обнаружил, что деформационное разупрочнение алюминия сопровождается интенсификацией поперечного скольжения, а также увеличением высоты ступенек сдвига; это хорошо согласуется с теоретическими представлениями Зегера, полагающего, что данный



Фиг. 47. Деформационное разупрочнение в металлах с гранецентрированной кубической решеткой (Зегер [22]).

При деформации ϵ_R температура увеличена от T_1 до T_2 . Тогда на стадии III напряжение пластического течения падает и отчетливо обнаруживается порог текучести.

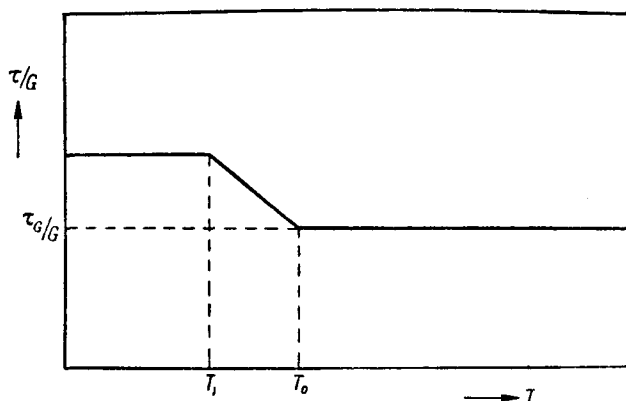
процесс представляет собой просто поперечное скольжение. Адамсу и Коттрелу удалось, применив метод *температурных циклов*, очень тщательно исследовать в монокристаллах меди обратимые температурные изменения напряжения пластического течения в конце стадии II и на стадии III. Введя поправки на изменение модуля сдвига с температурой, они нашли, что кривая зависимости напряжения пластического течения от температуры распадается на три части. В первой части, при температурах (для меди) ниже приблизительно 200°K , нет заметной температурной зависимости; во второй части (примерно до 300°K) напряжение пластического течения падает линейно с ростом T , тогда как выше 300°K снова перестает меняться (фиг. 48). (Не следует смешивать первую из названных температур перехода с температурой T_0 , упоминаемой в § 5.)

Из теории Зегера, рассмотренной в предыдущем параграфе, мы знаем уже, что сопротивление сдвигу должно обна-

руживать определенную зависимость от температуры, поскольку оно связано с энергией активации, необходимой для образования перетяжек на растянутых дислокациях при их пересечении с дислокациями, имеющими винтовую компоненту. В меди эта энергия настолько велика, что названная зависимость оказывается линейной.

Зегер [20] предпринял попытку объяснить заметные изменения напряжения пластического течения для меди при низких температурах на основе более подробного анализа температурной зависимости механизма образования ступенек на дислокациях и последующего возникновения точечных дефектов (см. также гл. 3). Ступеньки на тех участках движущейся дислокации, которые имеют винтовую компоненту, должны оставлять за собой след из порожденных ими вакансий и межузельных атомов; участки же с чисто краевой ориентацией, имеющие ступеньки, могут перемещаться свободно. Поэтому в области самых низких температур, когда термические активации не в состоянии повлиять на скорость образования ступенек или точечных дефектов, краевые дислокации могут двигаться намного легче, чем винтовые. Пластическая деформация связана при этом главным

образом именно с краевыми дислокациями, а петли, даваемые источниками Франка—Рида, приобретают овальную форму (вытягиваются в направлении вектора Бюргерса). Критическое скалывающее напряжение не зависит от температуры. Выше некоторой переходной температуры, которая определяется, вообще говоря, энергией активации образования вакансий движущимися ступеньками, возникновение ступенек на краевых дислокациях становится более трудным, чем возникновение ступенек на движущихся винтовых участках и последующее порождение ими вакансий, поскольку для винтовых дислокаций это связано со значительно меньшей энергией



Ф и г. 48. Напряжение пластического течения на стадии III в деформируемых монокристаллах меди в зависимости от температуры.

Наблюдаются две температуры перехода; более высокая из них отвечает формуле (8.17).

(см. § 5) При этом винтовые участки легче перемещаются с помощью термических активаций, чем краевые, и теория Зегера, изложенная в § 5, оказывается вполне приложимой: напряжение пластического течения падает с повышением температуры.

Температура второго перехода представляет собой просто T_0 в соотношении (8.16). Выше этой температуры напряжение пластического течения снова должно утратить температурную зависимость, как это показано в § 5.

Таким образом, напряжение пластического течения меди, если принять во внимание также температурные изменения упругих постоянных, меняется согласно схеме, представленной на фиг. 48. Температурная зависимость этого рода должна иметь место для всех г. ц. к. металлов с низкой энергией дефектов упаковки, но не для алюминия и гексагональных металлов; в последнем случае полностью справедлива теория, изложенная в § 5.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИСЛОКАЦИЙ С ПРИМЕСЯМИ

§ 1. Взаимодействие дислокаций с атомами примеси

1. Предел текучести

Рассматривая в гл. 7, § 1 критическое напряжение, необходимое для начала работы источника Франка—Рида, мы отмечали уже, что обычно это напряжение оказывается увеличенным вследствие наличия атомов примеси, которые блокируют участки дислокаций. Такое блокирующее действие, как было показано в гл. 3, § 4, обусловливается уменьшением свободной энергии системы при проникновении примесного атома в поле напряжений дислокации. Наряду с упругим взаимодействием этому уменьшению свободной энергии могут способствовать электрическое (кулоновское) взаимодействие и химическое взаимодействие — образование молекул или даже второй фазы. Как «химические» точечные дефекты, так и «физические» притягиваются дислокациями в металлах.

Влияние инородных атомов весьма существенно отличается от влияния вакансий (или межузельных атомов), имеющих в металле. Инородные атомы в решетке сохраняют свою индивидуальность независимо от того, связаны ли они дислокацией или нет, тогда как вакансии могут полностью поглощаться (дислокационными ступеньками; см. гл. 3, § 4), оставляя дислокацию практически неизменной. Поэтому одиночные вакансии и межузельные атомы не во всех случаях заметным образом препятствуют движению дислокаций, в то время как одиночные примесные атомы очень эффективны в этом отношении. Таким образом, атомы примеси очень сильно влияют на пластические свойства кристаллов.

Наиболее отчетливо влияние примесей обнаруживается на *начальных* стадиях деформации. У многих сплавов с о. ц. к. решеткой начальная часть кривой деформации хорошо отожженных образцов имеет характерную форму, представленную на фиг. 49. Металл обнаруживает ярко выраженный *предел (порог) текучести*: ниже некоторого напряжения деформация остается упругой, тогда как выше этого напряжения (отвечающего верхней точке предела текучести, т. е. вершине зуба на площадке текучести, и называемого *верхним пределом текучести*) «мгновенно» появляется конечная величина пластической деформации. Затем частично вследствие «жесткости» прибора для растяжения приложенное напряжение падает до уровня *нижнего предела текучести*, кривая выходит на горизонтальную площадку текучести. Лишь после того как будет достигнута определенная величина пластической деформации, начинается обычное упрочнение.

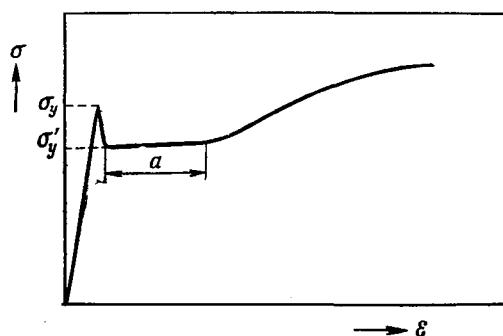
Протяженность площадки текучести a , а также верхний предел текучести σ_y заметным образом зависят от температуры. Пакстон и Бир [24]

нашли для монокристаллов α -железа следующие значения:

$$\begin{array}{lll} T = 20^\circ \text{C}: & a = 0,25\%, & \sigma_y = 5 \text{ кг/мм}^2, \\ T = -70^\circ \text{C}: & a = 5-15\%, & \sigma_y = 15 \text{ кг/мм}^2. \end{array}$$

В этой области кривой деформации появляются так называемые *полосы Людерса—Чернова*, т. е. зоны, в которых произошли сдвиги и сформировались полосы скольжения. Полосы появляются в местах с наибольшими напряжениями (вблизи зажимов) и продвигаются с конечной скоростью вдоль исследуемого образца (фото 21).

Коттрел [6] дал объяснение этим явлениям, исходя из представлений о закреплении дислокаций атомами примеси. Развивая свою теорию, Коттрел основывался на наиболее известном в практике случае объемно-центрированных железоуглеродистых сплавов, содержащих углерод в виде



Ф и г. 49. Схематическое изображение кривой течения α -железа, содержащего углерод в виде твердого раствора.

Напряжение σ_y отвечает верхнему пределу текучести; σ'_y — нижнему пределу текучести; интервал a соответствует области появления полос Людерса—Чернова.

твердого раствора. Течение начинается при напряжении, достаточном для освобождения дислокаций. Внезапное освобождение дислокаций вызывает лавинный процесс, в ходе которого могут преодолеваются такие барьеры, как границы зерен. Нижний предел текучести и служит мерой прочности этих барьеров.

2. Упругое взаимодействие

Коттрел и Билби [10] подробно изучили взаимодействие инородных атомов в твердом растворе внедрения с краевыми дислокациями. Авторы ограничились рассмотрением чисто упругого взаимодействия, обусловленного гидростатическими (диагональными) компонентами тензора напряжений вокруг атома примеси (см. гл. 4, § 3) и вокруг дислокации. Энергия взаимодействия может быть представлена в виде

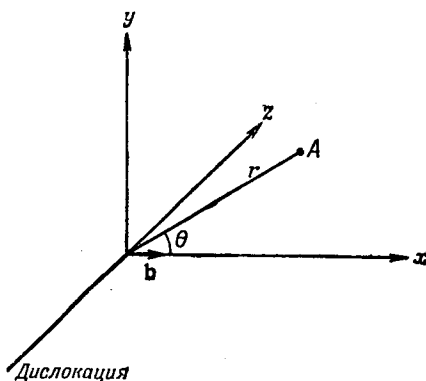
$$U = A \frac{\sin \theta}{r}; \quad (9.1)$$

здесь r и θ — цилиндрические координаты инородного межузельного атома относительно дислокации (линия дислокации предполагается прямой, $\theta=0$ в направлении вектора Бюргерса; фиг. 50), A — коэффициент, имеющий размерность $\text{дин} \cdot \text{см}^2$. В данном простом случае этот коэффициент

может быть представлен в виде (см. гл. 3, § 4).

$$A \approx -\alpha G b \epsilon_0^3, \quad (9.2)$$

где ϵ_0 — радиус такого жесткого шара, который, будучи внесен в то место в решетке, где расположен примесный атом, не вызовет объемных искажений, а величина ϵ определяется как относительная разность $(\epsilon' - \epsilon_0)/\epsilon_0$ радиуса примесного атома ϵ' и радиуса ϵ_0 . Разумеется, выражение (9.2) неприменимо на очень малом расстоянии (порядка одного межатомного расстояния) от оси дислокации; однако мы не будем здесь рассматривать это дополнительное усложнение задачи. Не будем принимать во внимание также и изменение поля напряжений дислокации, вызываемое присутствием самого поглощенного атома (насыщение дислокации). Поскольку в первоначальной теории Коттрела рассматривается лишь гидростатическая составляющая поля, для проявления взаимодействия необходимо, чтобы дислокация имела краевую компоненту. Крюссар [13] рассмотрел также



Ф и г. 50. К выводу формулы упругого взаимодействия атома примеси с краевой дислокацией, расположенной вдоль оси z .

Вектор Бюргерса b направлен вдоль оси x ; A — атом примеси (в плоскости xz); r и θ — его координаты в цилиндрической системе координат.

взаимодействие касательных напряжений и деформаций дислокаций и атомов примеси в о. ц. к. металлах и показали, что энергия взаимодействия с винтовыми дислокациями достигает примерно той же величины, что и в случае краевых дислокаций. Кочард, Шёк и Видерзих [5] более подробно проанализировали взаимодействие прямолинейной винтовой дислокации в α -железе, лежащей в направлении $\langle 111 \rangle$, с атомом углерода, учитывая при этом, что поле искажений, создаваемое в решетке межузельным атомом, обладает не аксиальной симметрией, а лишь осью четвертого порядка. Авторы исходили из уравнения (4.64)

$$U = - \sum_{ij} P_{ij} \epsilon_{ij}. \quad (9.3)$$

Здесь U выражает энергию взаимодействия между инородным атомом, который характеризуется тензором упругой поляризации P_{ij} (см. гл. 4, § 5), и полем деформации дислокации ϵ_{ij} . Если выбрать линию дислокации в качестве полярной оси системы координат, то останется только одна компонента деформации [см. (4.50)]

$$\gamma_{z\varphi} = \frac{b}{4\pi r},$$

где r — расстояние от линии дислокации. Приводя к этой же системе координат тензор P_{ij} , имеющий лишь компоненты P_{11} , P_{22} и P_{33} , направленные вдоль осей куба, можно найти компоненту $P_{z\varphi}$. Подстановка этой величины в выражение (9.1) дает тогда энергию взаимодействия винтовой дислокации с точечным дефектом:

$$U = -\frac{b}{3\pi\sqrt{2}} \left[\frac{\sin \varphi}{r} \left\{ P_{11} - \frac{1}{2}(P_{22} + P_{33}) \right\} + \frac{1}{2}\sqrt{3} \frac{\cos \varphi}{r} (P_{22} - P_{33}) \right]. \quad (9.4)$$

Найденная формула дает результат, сравнимый по порядку величины с тем, который получается из формулы (9.1); следовательно, рассматриваемое взаимодействие отнюдь не является пренебрежимо малым. Однако компоненты P_{ii} известны еще недостаточно хорошо (см. гл. 17).

Подобные расчеты могут быть выполнены и для г. ц. к. металлов. Неоднократно выдвигалось утверждение, что примесные атомы в г. ц. к. кристаллах вообще не могут взаимодействовать с винтовыми дислокациями, поскольку эти атомы не дают при таких условиях поля деформаций с осью симметрии четвертого порядка. Однако это неверно. Данное утверждение использовалось для объяснения отсутствия у г. ц. к. сплавов достаточно отчетливого зуба на площадке текучести. В действительности же такой зуб удалось наблюдать, например, в α -латуни [9] и сплаве Cu—Au [17]. В данном случае мы имеем дело с концентрированными твердыми растворами, в которых важную роль могут играть другие факторы, помимо упругого взаимодействия. Более того, в плотно упакованных кристаллах дислокации растянуты, и по крайней мере одна из частичных дислокаций должна иметь краевую компоненту. Поэтому упругое взаимодействие в той или иной степени обязательно имеет место.

В условиях термодинамического равновесия растворенные межузельные атомы образуют сгущения вокруг дислокаций; концентрация примеси связана при этом с расстоянием от оси дислокации формулой

$$c = c_0 \exp \left\{ \frac{U(r)}{kT} \right\}, \quad (9.5)$$

где c_0 — средняя концентрация примеси в объеме материала (по-прежнему предполагается, что U не зависит от концентрации). Крюссар [13] вывел это соотношение для более общего случая, чем Коттрел и Билби, и получил аналогичный результат, во всяком случае при $c_0 \ll 1$.

Найдем теперь равновесное число примесных атомов в пределах расстояния R от дислокаций. Если кристалл содержит a атомов в единице объема, то число инородных атомов в элементе объема dv составляет $acdv$. Выберем в качестве элементарного объема тонкую призму, параллельную дислокации и ограниченную двумя плоскостями, проходящими через ось дислокации и образующими между собой угол $d\theta$, и двумя цилиндрическими поверхностями с радиусами r и $r+dr$ соответственно; тогда на единицу длины в такой элементарной призме содержится $acrd r d\theta$ инородных атомов. Подставляя сюда значение c из (9.5), находим общее число инородных атомов на единицу длины дислокации в пределах расстояния R

$$F(R) = \int_{r_0}^R \int_0^{2\pi} ac_0 \exp \left\{ \frac{A \sin \theta}{rkT} \right\} r dr d\theta, \quad (9.6)$$

где r_0 — наименьшее удаление от дислокации, при котором еще справедлива формула (9.5). Положим r_0 равным вектору Бюргерса b . Чтобы

получить приближенную оценку, пренебрежем зависимостью от θ ; тогда имеем [13]

$$F(R) \approx \pi a c_0 R^2 \frac{A}{kT} \frac{b}{R} = F_0 \frac{A}{kT} \frac{b}{R}, \quad (9.7)$$

где F_0 — число атомов примеси в таком же цилиндрическом объеме, если в нем нет дислокации.

При низких температурах образованное инородными атомами «облако» оказывается насыщенным: число инородных атомов вдоль оси дислокации приближается к предельному значению, отвечающему максимальному использованию «свободного объема». Будучи выражен через концентрацию, этот предел составляет приблизительно единицу или несколько меньше. Следовательно, мы получим оценку температуры T_1 , ниже которой наступает насыщение, если подставим в (9.5) $c=1$ и заменим всюду $U(r)$ на $U^* = A/b$. Величину U^* часто называют *энергией связи* примесного атома с дислокацией; это максимальное значение, которое может принимать U . Итак,

$$T_1 = \frac{U^*}{k} \ln \left(\frac{1}{c_0} \right). \quad (9.8)$$

В качестве примера рассмотрим опять твердый раствор углерода в α -железе. Исходя из известных размеров атома углерода и «свободного места» в межузлии, Коттрел [6, 7] нашел $A = 3 \cdot 10^{-20}$ дин·см² (для краевой дислокации), откуда следует, что $U^* \approx 1$ эв и $T_1 \approx 700^\circ$ К. Крюссар [13] заново провел такую оценку (используя более строгое приближение теории упругости), и он считает, что эти величины составляют примерно $1/3$ приведенных здесь значений.

В твердых растворах замещения инородные атомы взаимодействуют с дислокациями значительно слабее, так как искажения решетки при этом обычно значительно меньше. Для атомов кремния в решетке алюминия Крюссар нашел следующие значения: $U^* = 0,1$ эв и $T_1 \approx 500^\circ$ К.

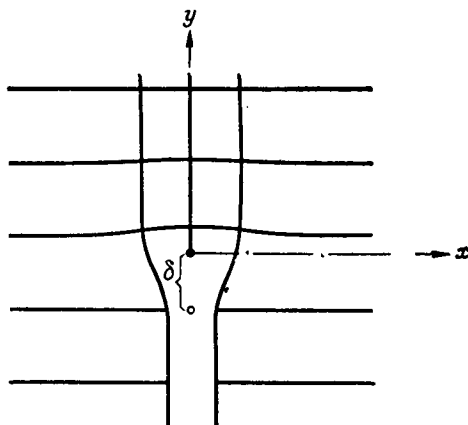
Луат [22] пересмотрел вопрос об условиях равновесия «облака Коттрела», окружающего дислокацию. Даже в случае насыщения на каждую атомную плоскость (в пределах удаления на несколько ангстрем от краевой дислокации) должно приходиться лишь по одному атому углерода — это непосредственно следует из анализа свободного объема в решетке. Углеродный атом будет мигрировать, по всей вероятности, к месту с наибольшим разрежением, т. е. будет стремиться занять положение непосредственно под осью дислокации (при $\theta = 3\pi/2$) в том слое атомов, который образует нижнюю сторону плоскости скольжения (фиг. 51). Таким образом, параллельно дислокации непосредственно вблизи нее возникнет цепочка из одиночных атомов углерода. Очевидно, такое распределение углерода нельзя уже описывать при помощи статистики Максвелла—Больцмана; поэтому Луат использует формулу «фермиевского типа»

$$c = \frac{c_0 \exp(U^*/kT)}{1 + c_0 \exp(U^*/kT)}, \quad (9.9)$$

которая лучше описывает вероятность занятия углеродным атомом положения с минимальной энергией (положения на краю лишней атомной плоскости). Подобная же формула определяет и вероятность занятия избыточными электронами свободных валентных связей вдоль линии дислокации в кристаллах полупроводников [25] (см. гл. 28).

Существует ряд доводов в пользу того, что при низких температурах число углеродных атомов на каждый атомный слой, перпендикулярный

к линии дислокации, может быть значительно — до 10—50. Поскольку в данном случае имеет место не что иное, как распад с выделением мелко-дисперсной фазы, мы вновь обратимся к этому вопросу в гл. 21; здесь же



Ф и г. 51. Положение с наименьшей энергией (светлый кружок) для атома примеси вблизи краевой дислокации.

мы ограничимся рассмотрением дислокации, блокированной лишь одиночной цепочкой атомов¹⁾.

3. Химическое взаимодействие

Как показал Судзуки [31], в г. ц. к. металлах, в которых дислокации расщепляются обычно на частичные дислокации с дефектом упаковки между ними, возможно совершенно иное — *химическое* взаимодействие дислокаций с атомами примеси. Те атомные слои, которые образуют дефекты упаковки, имеют гексагональную упаковку вместо кубической. Поэтому растворимость атомов примеси «внутри» дефекта упаковки и вне его может заметно отличаться. Это различие имеет термохимическую природу и может выражаться в некоторой эффективной энергии связи примесного атома с растянутой дислокацией, порядка 0,1—0,2 эв или больше — в зависимости от характера электронной структуры образующегося «соединения».

Разумеется, при такой форме связи дальнодействующие силы отсутствуют. Температурная зависимость равновесной концентрации примеси вблизи дислокации должна быть совершенно иной, чем в случае упругих сил связи. Как только растянутая дислокация приобретает соответствующее равновесное количество растворенных атомов, ее движение может оказаться затрудненным. Количественная теория этого эффекта выходит, однако, за рамки данной книги (см. также [32]).

4. Упорядочение в поле дислокации

Недавно был предложен еще один возможный тип взаимодействия примесных атомов с дислокациями [26, 30]. В данном случае основную роль играют определенные преимущественные положения в решетке, которые

¹⁾ Как показал недавно Томсон [36*], при более строгом рассмотрении поле деформации дислокаций не насыщается, подобно тому как при поглощении вакансий дислокация тоже не насыщается. — *Прим. ред.*

могут занимать инородные атомы, находясь в поле напряжений дислокации. Эти соображения приложимы в первую очередь к ферритной стали или просто к α -железу, содержащему углерод. Как показал впервые Снук [29], внедренные атомы углерода могут занимать в объемноцентрированной решетке железа межузлия трех типов, отличающиеся направлением тех тетрагональных искажений, которые вносятся инородным атомом при его внедрении (подробнее это рассмотрено в гл. 17). В нормальных условиях эти три положения эквивалентны, однако в поле напряжений, например создаваемых дислокацией, то межузлие, для которого направление тетрагонального искажения лучше всего совпадает с локальным искажением решетки в данном месте, отвечает наименьшей свободной энергии. В результате вокруг дислокаций распределение атомов углерода по межузлиям оказывается *упорядоченным*. Чтобы сместить дислокацию, этот порядок необходимо нарушить; это означает, что предел текучести повышается, причем эффект в первом приближении не зависит от температуры (см. следующую главу).

§ 2. Величина энергии взаимодействия дислокаций с точечными дефектами

Важно составить общее представление о порядке величины энергии взаимодействия (*энергии связи*) точечных дефектов разного рода с двумя главными типами дислокаций. Поскольку такое взаимодействие играет большую роль не только в металлах, мы включим в рассмотрение и другие вещества (это относится только к данному параграфу).

1. Упругое взаимодействие

Для проведения количественных оценок формулу, предложенную Коттрелом и уточненную Крюссаром, можно записать в виде

$$U_{\text{упр}} \approx \frac{Gb\epsilon\delta^3}{r} \{\alpha\epsilon + \beta(\gamma - 1)\}; \quad (9.10)$$

здесь α и β — зависящие от ориентации коэффициенты типа синуса или косинуса, т. е. принимающие обычно значения порядка единицы или меньше, ϵ — как и прежде, относительное различие «атомных радиусов», а γ измеряет отношение двух главных деформаций, вызываемых инородным атомом перпендикулярно к оси дислокации. Очевидно, слагаемое $\beta(\gamma - 1)$ определяется лишь взаимодействием, связанным со сдвиговыми деформациями; у Коттрела это слагаемое отсутствует. Для углерода в α -железе $\epsilon = 0,06$, $\gamma = 0,12$ и $U_{\text{упр}} \approx 0,3 \text{ } b/r \text{ эв}$. Эту величину следует считать характерной и для других кубических твердых растворов *внедрения*, поскольку для всех них, как хорошо известно, значения ϵ и γ мало отличаются, так же как и значения модулей упругости.

По тем же соображениям упоминавшуюся выше систему Al—Si, где атомы кремния находятся в узлах решетки алюминия, можно рассматривать как прототип твердых растворов *замещения* металлов. В данном случае оценка величины $U_{\text{упр}}$ дает лишь примерно $0,05 \text{ } b/r \text{ эв}$.

Вакансии в кубических металлах не приводят к заметным объемным искажениям и не создают дальнедействующих полей сдвиговых деформаций (см. также гл. 4, § 3). Таким образом, в металлах взаимодействие вакансий с дислокациями может быть лишь слабым: по порядку величины

$\varepsilon \approx 0,01$, так что $U_{\text{упр.}} \approx 0,02 \text{ б/р эв}$. Напротив, межузельные атомы всегда дают заметные объемные искажения (см. гл. 3, § 4), а в не плотно упакованных решетках приводят обычно и к сдвиговым деформациям решетки (см., например, углерод в α -железе, гл. 17, § 2, п. 4). Поэтому упругое взаимодействие с дислокациями оказывается достаточно сильным. Полагая $\varepsilon \approx 0,2$ (для межузельных атомов в меди; см. гл. 3, § 4), находим $U_{\text{упр.}} \approx 0,4 \text{ б/р эв}$.

Относительно искажений, которые вызываются инородными атомами, вакансиями и межузельными атомами в одноатомных решетках, отличных от объемноцентрированной и гранецентрированной кубических, например в решетке алмаза (см. гл. 1 и 29), имеется мало сведений. Можно ожидать, что такие относительно рыхлые решетки легче «приспосабливаются» к дефектам и объемные изменения при этом малы. Однако взаимодействие с дислокациями за счет сдвиговых деформаций в подобных решетках может оказаться сильным. Более того, у гомеополярных веществ, кристаллизующихся в структуре алмаза и других родственных структурах, модули упругости значительно больше, чем у металлов. Поэтому мы предположим, что как для металлов, так и для полупроводников — германия и кремния имеют место примерно одинаковые средние значения энергий разного рода упругих взаимодействий. Однако будем иметь при этом в виду, что межузельные атомы примеси в германии или кремнии при сопоставлении с металлами следует уподобить скорее примесным атомам, образующим в металле раствор замещения (т. е. располагающимся в узлах решетки).

Известно, что в ионных кристаллах вызываемые дефектами искажения могут простираются на значительно большие расстояния, чем в металлах, поскольку кулоновские силы весьма «податливы» и допускают существенно большие локальные деформации решетки. Так, в NaCl для ваканси, соответствующей иону хлора, имеем $\varepsilon = 0,07$ (см. гл. 26, § 2). Однако значения G в этих кристаллах намного меньше (по тем же причинам), а потому величина энергии упругого взаимодействия не превосходит $0,1 \text{ эв}$ как для атомов примесей, так и для вакансий и межузельных атомов.

Расщепление полных дислокаций и превращение их в растянутые (например, в плотно упакованных кубических металлах) не влияет заметным образом на упругое взаимодействие с точечными дефектами. Эффективная величина вектора Бюргерса при расщеплении уменьшается, и поэтому взаимодействие ослабевает; однако при этом уменьшается и среднее расстояние между примесными атомами и дислокацией. Средняя суммарная величина энергии взаимодействия может понизиться лишь в случае определенных ориентаций дислокации, например когда доля краевой компоненты у обеих частичных дислокаций оказывается заметно меньше, чем у исходной дислокации.

2. Электрическое взаимодействие

Если отвлечься от поправок на анизотропию, то для всех кристаллов упругое взаимодействие дислокаций с точечными дефектами достаточно хорошо описывается формулой (9.10). Однако для электростатического кулоновского взаимодействия подобного простого универсального соотношения не существует, так как в разных типах твердых тел это взаимодействие существенно различается по своему характеру и по величине. Коттрел, Хантер и Набарро [11] получили приближенное выражение для электрического взаимодействия между краевой дислокацией и атомом примеси в металле, учитывая лишь эффект изменения плотности заряда в результате объемных искажений. Такое перераспределение заряда опре-

делает также в основном и электрическое сопротивление, вносимое дислокациями (см. гл. 5). Объемная концентрация электронов проводимости не может точно соответствовать тем отклонениям в плотности, которые имеются вокруг краевой дислокации, так как величина энергии Ферми должна оставаться везде одной и той же. Чтобы выполнялось это условие, возникают локальные нарушения электрической нейтральности — в уплотненной части решетки недостаток электронов приводит к появлению положительного заряда, а в области разрежения избыток электронов образует отрицательный заряд. Таким образом, распределение зарядов вдоль краевой дислокации весьма сходно с «линейным диполем». Такая система взаимодействует с точечными дефектами, которые могут рассматриваться как носители некоторого эффективного точечного заряда $z_{\text{эфф.}}$. Вследствие экранирующего действия электронов проводимости поле этого заряда быстро спадает с расстоянием. В металле дефект, несущий z зарядов электрона e , отличается по величине заряда на $(z - z_0)e$ от заряда положительного иона z_0e (в одновалентном металле $z - z_0 = +1$ для вакансии и $z - z_0 = -1$ для межузельного иона); однако эффективной в смысле электрического взаимодействия оказывается лишь небольшая часть этой разности. Коттрел и др. получили следующее количественное выражение для энергии электрического взаимодействия вакансии с краевой дислокацией в одновалентных благородных металлах:

$$U_{\text{эл.}} \approx 0,02(z - z_0)\frac{b}{r} \text{ эв.} \quad (9.11)$$

Подобное соотношение имеет место и для межузельных ионов. Однако здесь надо отметить, что с теоретической точки зрения описание взаимодействия на основе представлений об эффективной величине заряда является неудовлетворительным.

Энергия (9.11) мала по сравнению с энергией упругого взаимодействия. И хотя формула (9.11) получена при весьма грубых упрощениях, маловероятно, что в действительности энергия электрического взаимодействия в простых металлах намного превосходит величину (9.11). По-видимому, экранирование менее сильное, чем это было принято при выводе выражения (9.11); впрочем, в таком случае и изменение плотности заряда вокруг дислокации также оказывается меньшим. Зегер [27] также рассматривал этот вопрос и получил близкие численные значения¹⁾.

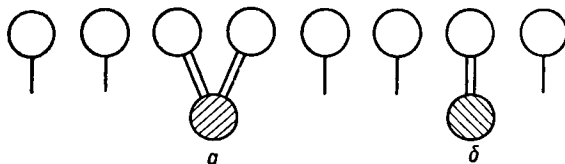
Возможность химической связи атомов примеси с дислокациями в плотно упакованных кристаллах была рассмотрена в § 1, п. 3. В этом случае значения энергии связи составляют обычно по порядку величины от 0,1 до 0,5 эв.

В ионных кристаллах электрическое взаимодействие значительно сильнее, чем в металлах. Поскольку экранирования здесь нет, решетка вокруг дефекта поляризуется (диэлектрическая проницаемость имеет конечную величину). Более того, вдоль оси дислокации часто располагается цепочка пар ионов (см. гл. 24), что приводит к большой величине энергии связи и вместе с тем к слабому взаимодействию на больших расстояниях. Ступеньки на таких дислокациях могут нести эффективный заряд, равный половине заряда иона (см. гл. 24); это ведет к сильному притяжению или отталкиванию примесных атомов и точечных дефектов на больших расстояниях.

¹⁾ Пользуясь представлением об экранировании заряда дислокаций в малоугольных границах, Зегер и Шоттки вычислили электросопротивление, вносимое такими границами [37*]. — Прим. ред.

Количественные оценки представляют трудности. Можно утверждать, однако, что на малых расстояниях электрическое взаимодействие атомов примеси с дислокациями в ионных кристаллах по порядку величины может быть сравнимым с энергией $e^2/\kappa a$; здесь e — заряд электрона, a — расстояние между ионами и κ — диэлектрическая постоянная (обычно значения κ лежат между 1 и 10). Эта величина достигает нескольких десятых электронвольта. Таким образом, в данном случае в противоположность металлам электрическое взаимодействие превосходит упругое взаимодействие.

Еще сложнее условия в гомеополярных полупроводниках; помимо прочих факторов, эффект зависит здесь от концентрации носителей заряда и, следовательно, от содержания примеси и температуры. Вдоль оси дислокации (если только она не чисто винтовая) имеется, вообще говоря, цепочка *непарных* валентных электронов (см. гл. 29). В кремнии или германии *n*-типа они образуют отрицательный заряд, нейтрализуемый положительным пространственным зарядом в окружающей области, где концентрация электронов проводимости оказывается ниже своей средней величины. Заряженные дефекты, приходящие в эту область, должны сильно притягиваться (или отталкиваться) дислокацией. Поэтому электрическое взаимодействие приводит к появлению вокруг каждой дислокации облака



Ф и г. 52. Химическая связь атомов примеси с дислокациями в гомеополярном материале, осуществляемая непарными электронами (черточки).

а — двухвалентный атом (кислород), б — одновалентный атом (литий).

точечных дефектов или атомов примеси, размеры которого могут достигать 10^{-5} см [25]. Вне этой области взаимодействие близко к нулю. Эффективная величина энергии притяжения между положительно заряженным примесным ионом и дислокацией приблизительно равна

$$U_{эл.} \approx \frac{e^2}{\kappa r} f, \quad (9.12)$$

где f — доля ненасыщенных валентных связей вдоль линии дислокации, а κ — диэлектрическая постоянная (она равна 16 для германия и 11 для кремния). Поскольку, за исключением самых низких температур, величина f всегда очень мала (1% при комнатной температуре), эта энергия, как правило, также довольно мала, порядка 0,01 эв. Однако дело тут не только в энергии — образование облака примесных атомов помогает также восстановлению равновесного распределения зарядов, поэтому, вообще говоря, оно всегда должно происходить. Оказавшись непосредственно вблизи линии дислокации, большая часть примесных атомов может, по-видимому, легко вступать в своеобразную химическую обменную связь с непарными электронами (примеры представлены на фиг. 52). Тогда энергия связи примесного атома с дислокацией становится очень большой, порядка нескольких электронвольт, т. е. намного больше, чем в случае чисто электростатического взаимодействия.

Материал этого параграфа в краткой форме представлен в табл. 11; разумеется, все приведенные численные значения следует рассматри-

вать как весьма грубые приближения; лишь с такой оговоркой допустима наша попытка распространить ряд единичных данных на целый класс твердых тел. В таблице приведены значения энергии связи, т. е. энергии взаимодействия при удалении точечного дефекта от дислокации на одно межатомное расстояние ($r=a$).

Таблица 11

Значения энергии связи между дислокациями и различными точечными дефектами в твердых телах

Точечные дефекты	Величина искажения решетки ε , %	$U^*_{\text{упр.}}$, эв	$U^*_{\text{электр.}}$, эв	$U^*_{\text{полн.}}$, эв
Межузельные атомы в металлах (инородные или собственные)	6—20	0,2—0,5	0,02	(0,2—0,5)+химическая часть в г. ц. к. кристаллах (0,1—0,5)
Атомы замещения в металлах	1—4	0,05—0,1	0,02	(0,05—0,10)+химическая часть в г. ц. к. кристаллах (0,1—0,5)
Вакансии в металлах	1	0,02	0,02	0,04
Межузельные атомы в полупроводниках	5?	$\approx 0,1$	0,01	0,1+химическая часть? (2—3)
Атомы замещения в полупроводниках	1—4	0,05—0,1	0,01	(0,05—0,1)+химическая часть? (2—3)
Вакансии в полупроводниках	$\geq 1?$	0,02?	0,01?	0,03?
Межузельные ионы и ионы замещения в ионных кристаллах	10	0,05—0,1	0,1—1	0,1—1
Вакансии в ионных кристаллах	5—10	0,03—0,06	0,1—1	0,1—1

§ 3. Закрепленные дислокации под действием напряжения. Микрокрип

Коттрел и Билби [10] дали следующую оценку силы, необходимой для того, чтобы оторвать дислокацию от ее насыщенного облака (цепочки примесных атомов; см. § 1). Пусть направление оси x совпадает с вектором

Бюргерса. Тогда на единицу длины краевой дислокации, смещенной в этом направлении на расстояние x , энергия ее взаимодействия с цепочкой примесных атомов, оставшихся в исходном положении $x=0$, $y=-\delta$ (см. фиг. 51), согласно (9.1), будет равна

$$U(x) = -\frac{A\delta}{(x^2 + \delta^2)b}. \quad (9.13)$$

Соответственно сила взаимодействия равна $-dU/dx$; она достигает максимума при $x=\delta/\sqrt{3}$, когда сила на единицу длины составляет

$$F_l = \frac{3\sqrt{3}A}{8\delta^2b}. \quad (9.14)$$

Согласно формуле (3.8), критическая величина скалывающего напряжения, необходимого для освобождения дислокации, составляет $\sigma_l = F_l/b$, т. е.

$$\sigma_l = \frac{3\sqrt{3}A}{8\delta^2b^2}. \quad (9.15)$$

Для углерода в α -железе, по Шёку и Зегеру [26], имеем:

$$\delta = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad b = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad A = 1,8 \cdot 10^{-20} \text{ дин} \cdot \text{см}^2;$$

тогда

$$\sigma_l \approx 10^{10} \text{ дин/см}^2 = 100 \text{ кг/мм}^2.$$

Полученный результат можно сопоставить с экспериментальными данными о пределе текучести в α -железе, которые приводятся рядом исследователей. Эта величина возрастает от значений порядка 10 кг/мм^2 при комнатной температуре приблизительно до 100 кг/мм^2 при температуре жидкого воздуха. Напротив, при температурах выше комнатной заметная температурная зависимость отсутствует. Быстрый рост при низких температурах объясняется в схеме Коттрела изменениями свойств облака примесных атомов (см. ниже). При высоких температурах преобладает, по-видимому, блокирование дислокаций по механизму Снука, согласно которому температурная зависимость отсутствует.

Теоретическая величина (9.15) получена, разумеется, в предположении о насыщении облака и об отсутствии термической активации. Вместе с тем в настоящее время имеются данные, показывающие, что ниже 90° К предел текучести постоянен [14]. Мы не будем подробнее останавливаться на этом вопросе, но отметим, что упоминавшаяся выше теория Луата действительно предсказывает такое отсутствие температурной зависимости при насыщении всех связей. Как указал Харт [18], небольшая свободная петля, закрепленная по концам включениями примеси, может действовать в качестве источника Франка—Рида, даже если действующее напряжение σ_l меньше критического напряжения σ_0 , соответствующего данному короткому источнику, так как освободившаяся дислокация обладает заметной величиной кинетической энергии, если она движется со скоростью, близкой к скорости звука. Начав действовать, источник за короткое время испускает большое число петель; Харт дает следующую оценку этого числа:

$$n = \exp \left[2\pi^2 \left(\frac{\sigma_l}{\sigma_0} \right) - \pi^2 \sqrt{2} \right]. \quad (9.16)$$

С этим обстоятельством, а также с блокирующим действием границ зерен связан лавинный характер пластического течения сразу же после достижения предела текучести: напряжение падает до величины, отвечающей ниж-

нему пределу текучести, и деформация резко возрастает. При этом поверхность монокристалла покрывается обычно очень четкими линиями скольжения, что также находится в соответствии с развитыми здесь представлениями.

Влияние температуры на величину предела текучести следует объяснить как ролью термических флуктуаций, так и разрежением облака примесных атомов. Рассмотрим сначала второй из названных эффектов (по Коттрелу [7]). Движущаяся дислокация может увлекать за собой свое облако, лишь если ее скорость v настолько мала, что инородные атомы могут следовать за дислокацией посредством диффузии. Сила взаимодействия с атомом, находящимся на расстоянии r , составляет приблизительно $dU/dr \approx A/r^2$. Под действием этой силы атом приобретает скорость дрейфа

$$v \approx \frac{D}{kT} \frac{A}{r^2}, \quad (9.17)$$

где D — коэффициент диффузии примеси. Положим $A/kT = l$ (эта величина имеет смысл «характеристического радиуса» облака). При этом представляется целесообразным считать, что дислокация «тащит» облако за собой, если она увлекает вслед за собой все инородные атомы, расположенные в пределах $r = l/2$. Тогда, подставляя в (9.17) значение $r = l/2 = A/2kT$, получаем критическую скорость дислокации, выше которой дислокация освобождается от удерживающих ее атомов:

$$v_{кр.} = \frac{4D}{l}. \quad (9.18)$$

Чтобы оценить напряжение, необходимое для движения дислокаций со скоростью $v_{кр.}$, заметим, что средняя величина силы на единицу длины дислокации, с которой инородные атомы тянут дислокацию назад, равна произведению $A/(l/2)^2$ на число растворенных атомов внутри облака с поперечным сечением $\sim l^2$; это число составляет приблизительно [см. формулу (9.5)]

$$l^2 c_0 n \exp \left\{ \left(\frac{A}{kT} \right) / \left(\frac{l}{2} \right) \right\}.$$

Здесь n — число атомов основной компоненты на 1 см^3 , а c_0 — средняя концентрация примеси.

Таким образом, для величины встречного напряжения имеем

$$\sigma_{кр.} = \frac{4kTl}{b} c_0 n e^2 \approx \frac{40A}{b} c_0 n. \quad (9.19)$$

Это приближенное выражение справедливо для случая отрыва дислокации от разреженного облака, в частности при высоких температурах, когда оно заменяет формулу (9.15). Чалмерс [3] наблюдал особого рода медленную ползучесть кристаллов олова при напряжениях, значительно меньших 150 г/мм^2 — величины, которую считают «пределом текучести» при обычном пластическом течении. Скорость ползучести линейно увеличивалась с ростом напряжения, но быстро убывала во времени (при постоянном напряжении). Коттрел и Джесвон [12] связывают этот микрокрип с описанным здесь медленным движением дислокаций, когда они вынуждены увлекать за собой ненасыщенные облака примесей. При небольших напряжениях дислокации не могут освободиться от этих облаков и движутся со скоростью, не превосходящей критическую скорость $v_{кр.}$

В первом приближении скорость движения дислокаций может быть определена как

$$v = \frac{\sigma}{\sigma_{кр.}} v_{кр.} \quad (9.20)$$

Используя соотношения (9.18) и (9.19) и учитывая, что скорость деформации составляет

$$\dot{\epsilon} = Nbv,$$

где N — плотность дислокаций, имеем теперь

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{l^2} \frac{Nb^2}{c_0 n e^2} \frac{D}{kT} \sigma. \quad (9.21)$$

Найденная скорость ползучести действительно пропорциональна напряжению и экспоненциально зависит от температуры (через D). Очевидно, величина $l = A/kT$ является мерой энергии связи атомов примеси; при сопоставлении выражения (9.21) с данными Чалмерса о скорости ползучести было получено вполне приемлемое значение этой энергии (несколько десятых электронвольт). Влияние термических флуктуаций на поведение материала вблизи предела текучести рассматривается в следующем параграфе¹⁾.

§ 4. Термическое освобождение дислокаций.

Задержанное течение

1. Экспериментальные данные

Тщательные исследования показали, что быстрое течение у металлических образцов наблюдается лишь через некоторое определенное время после приложения нагрузки. Кларк и Вуд [4] показали, что этот *инкубационный период* (в малоуглеродистой стали) очень сильно зависит от напряжения; он уменьшается в 1200 раз при переходе от напряжения, отвечающего нормальному значению предела текучести (определяемому на обычных разрывных машинах), когда задержка измеряется несколькими секундами, к напряжениям, приблизительно лишь на 40% большим.

Уже в продолжение инкубационного периода, т. е. перед наступлением *задержанного течения*, обнаруживается определенная, постепенно исчезающая пластическая ползучесть. Хендриксон, Вуд и Кларк [20] наблюдали это явление, названное *начальной ползучестью*, на хорошо изученном сплаве Fe—C; свои результаты они описали следующей эмпирической формулой для скорости ползучести в функции от напряжения и температуры:

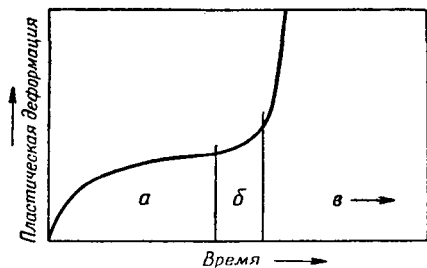
$$\dot{\epsilon} = \exp \left(A - \frac{B}{\sigma T} \right). \quad (9.22)$$

Таким образом, и длительность инкубационного периода, и скорость деформации сильно (экспоненциально) зависят от температуры и напряжения; поэтому данное явление может наблюдаться лишь при достаточно низких температурах (для железа — при комнатной или более низкой темпера-

¹⁾ Вопрос о пределе текучести в о.д.к. металлах с примесями рассматривается в свете новых экспериментальных данных в работе [38*]. — Прим. ред.

туре). В этом отношении, а также и по своей зависимости от напряжения начальная ползучесть заметно отличается от описанной выше микроползучести, которая значительно слабее зависит от напряжения и наблюдается при повышенных температурах.

Различие между микроползучестью и начальной ползучестью не всегда достаточно отчетливо подчеркивается в литературе. Это различие иллюстрирует фиг. 53 (см. также [23]). В то время как скорость микроползучести определяется *диффузией* атомов примеси, относительно слабо меняется во времени и при этом *пропорциональна* напряжению, начальная ползучесть (которую часто также называют *микроползучестью*) определяется термически активируемым процессом отрыва дислокаций от удерживающих их примесей и достигает определенной величины *насыщения* во времени, когда достигается новое равновесное состояние; зависимость от напряжения при этом намного сильнее линейной. Некоторая микроползучесть также может иметь место перед наступлением настоящего течения, но лишь при напряжениях меньших, чем то, которое определяется соотношением (9.19).



Ф и г. 53. Схематическая кривая пластической деформации.

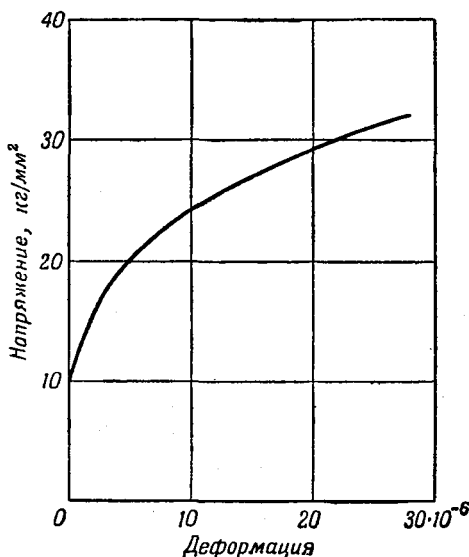
а — начальная ползучесть; *б* — микроползучесть; *в* — течение с распространением полюс Людерса—Чернова (схематически). При малых напряжениях и низких температурах имеет место только начальная ползучесть и деформация достигает насыщения.

Врилленд, Вуд и Кларк [35] исследовали зависимость величины насыщения начальной ползучести в малоуглеродистой стали от приложенного напряжения. Они измеряли деформацию при комнатной температуре после приложения напряжения (меньшего, чем предел текучести) в течение приблизительно 5 мин, после чего деформация оставалась уже практически постоянной. Напряжение и «деформация насыщения» оказались связаны зависимостью, характер которой отражает кривая на фиг. 54. Очевидно, нижнее предельное значение напряжения отвечает полному отсутствию

ползучести, тогда как верхнее — пределу текучести. Объясняя наблюдаемую зависимость, авторы трактуют ползучесть как результат активации источников Франка—Рида соответствующих размеров, которая идет с убывающей скоростью и, наконец, прекращается, когда приложенное напряжение оказывается слишком малым для того, чтобы противодействовать росту встречного напряжения, создаваемого порожденными петлями. Никакого отрыва дислокаций (в заметном количестве) происходить не может. При этом вид зависимости между деформацией и напряжением определяется распределением источников по их длинам. Авторы приводят функцию распределения с максимальной длиной лишь около 1200 и минимальной около 500 межатомных расстояний. По-видимому, это чересчур малые значения, если даже принять во внимание блокирующее действие атомов углерода. Поэтому объяснение, предложенное первоначально Коттрелом (см. ниже), представляется более убедительным.

Тьен Ши-лин и др. [33] исследовали инкубационные периоды, предшествующие течению монокристаллов ряда объемноцентрированных кубических, гексагональных плотно упакованных и гранецентрированных кубических металлов. Они не наблюдали каких-либо задержек течения у меди, но обнаружили инкубационный период порядка 10^{-3} сек в о. ц. к.

β -латуни и гекс. п. у. цинке при низких температурах. Оценка величины энергии активации (по температурной зависимости инкубационных периодов) дала значения около 0,01 эв для цинка и от 0,05 до 0,1 эв для β -латуни. В последнее время были найдены инкубационные периоды для некоторых плотно упакованных кристаллов, а именно для таких сплавов, у которых обнаруживается также и предел текучести. Очевидно, и в этих кристаллах дислокации могут удерживаться примесными атомами. Поскольку эти эффекты особенно ярко выражены в сплавах, представляется



Ф и г. 54. Зависимость между растягивающим напряжением и величиной насыщения деформации начальной ползучести в малоуглеродистой стали (Вриленд и др. [25]).

вероятным, что здесь наиболее важную роль играет химическое взаимодействие (Шепард и Дорн [28] — сплавы Al—Mg, и другие авторы). Но даже у монокристаллов меди при определенных, тщательно выбранных условиях опыта удалось наблюдать порог текучести (см. литературу в работе Хаазена и Келли [17])¹.

2. Теория процесса освобождения дислокаций

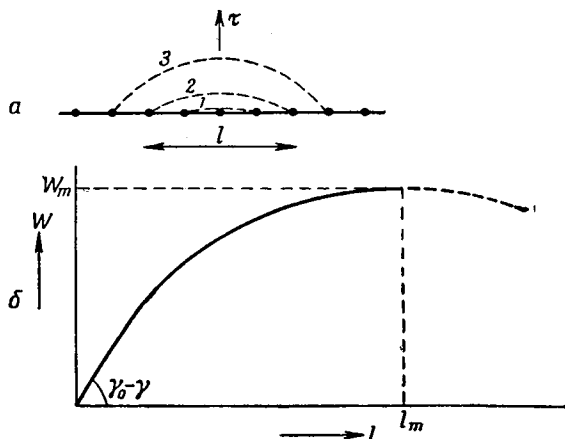
При анализе природы инкубационного периода можно исходить из представлений о том, что начало течения лимитируется некоторым термически активируемым процессом. Фишер [15] предположил, что здесь проявляется эффект термически активируемого освобождения отрезков дислокаций в точках их закрепления атомами примеси. Такой процесс следует рассматривать как *последовательный*: определенное число закрепленных точек освобождается *последовательно*, одна за другой. Рассмотрим отрезок дислокации длиной l , удерживаемый некоторым числом инородных атомов (фиг. 55). Если линейное натяжение свободной дислокации $\gamma_0 \approx Gb^2$ (см. гл. 3, § 2), то при наличии абсорбированных инородных атомов оно несколько понижается до значения $\gamma (< \gamma_0)$. Пусть в направлении вектора

¹) Из работ последних лет по этому вопросу см. [38*].— *Прим. ред.*

Бюргерса действует скалывающее напряжение σ . Дислокация стремится при этом прогнуться; допустим, что она образует дугу окружности (см. гл. 3, § 6) радиусом $R = Gb/\sigma$. Энергия прямолинейного отрезка равна $l\gamma$, а энергию прогнувшегося отрезка можно выразить следующим образом:

$$l'\gamma_0 - b\sigma A; \quad (9.23)$$

здесь l' — длина образовавшейся дуги, A — площадь, которую она занимает. Путем простых геометрических построений легко выразить l' и A через σ



Ф и г. 55. К выводу формулы Фишера.

a — последовательные этапы отрыва дислокации от удерживающих ее атомов примеси; b — энергия W , необходимая для процесса отрыва, достигает максимума при определенной длине l освобожденного участка дислокации.

и l ; тогда находим, что разность энергии в двух рассматриваемых положениях

$$W = \gamma l - \gamma_0 l' + b\sigma A \quad (9.24)$$

достигает максимума (для данного напряжения) при определенной величине l , которую мы обозначим через l_m . Это максимальное значение составляет

$$W_{\text{макс.}} = \frac{\gamma_0^2}{b\sigma} f\left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right) \quad (9.25)$$

на одну атомную плоскость; если отношение γ/γ_0 не сильно отличается от единицы, то

$$f\left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right) \approx 2\left(1 - \frac{\gamma}{\gamma_0}\right)^{3/2}.$$

Величину $W_{\text{макс.}}$ Фишер рассматривает как *энергию активации* (которая должна быть сообщена тепловыми колебаниями) для освобождения дислокационной петли от атомов примеси. Он обосновывает это следующим образом. После того как отрезок длиной l_0 , которая обычно по порядку величины составляет 10^4 межатомных расстояний, освобождается в результате последовательного преодоления связи с примесными атомами в ряде точек, дальнейшее расширение петли идет спонтанно. Поскольку предполагается, что в основе рассматриваемого явления лежит процесс *последовательного* освобождения от атомов примеси, зависимость его скорости от напряжения должна быть очень сильной. Это находит свое отражение в обратно про-

порциональной зависимости энергии активации от напряжения. По теории Фишера следует ожидать, что как длительность инкубационного периода, так и обратная величина скорости деформации на стадии начальной ползучести должны экспоненциально зависеть от напряжения и температуры, через один и тот же множитель вида

$$e^{C/\sigma T}, \quad (9.26)$$

где

$$C = \frac{\gamma_0^3}{bk} f\left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right). \quad (9.27)$$

В действительности такая сильная зависимость от напряжения наблюдается редко, однако она имела, по-видимому, место в исходных опытах Хендриксона и др. [соотношение (9.22); см. также ниже].

Излагаемая теория позволяет также найти температурную зависимость напряжения, отвечающего верхнему пределу текучести (при данных условиях опыта). Действительно, из (9.26) непосредственно следует, что процесс течения определяется произведением напряжения на температуру. Поэтому при прочих равных условиях напряжение течения должно быть обратно пропорционально температуре:

$$\sigma_y \sim \frac{1}{T}. \quad (9.28)$$

На опыте обнаруживается обычно значительно более резкая температурная зависимость (см. ниже).

По экспериментальным данным о зависимости длительности инкубационного периода от напряжения и температуры можно оценить значения функции $f(\gamma/\gamma_0)$, а следовательно, и величину

$$\frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma_0}.$$

Эта величина прямо пропорциональна энергии связи дислокации с примесным атомом, причем коэффициентом пропорциональности служит обратное значение линейного натяжения. Все экспериментальные данные, имеющиеся к настоящему времени для α -железа, приводят к значениям отношения $(\gamma_0 - \gamma)/\gamma_0$, не превышающим 0,002—0,003; отсюда следует, что энергия связи атома углерода с дислокацией должна составлять лишь 0,01—0,02 эв (разумеется, результат получается другим, если считать, что адсорбированные атомы углерода имеются лишь в отдельных точках вдоль линии дислокации, а не в каждой атомной плоскости). Полученные значения представляются чрезмерно заниженными — как при сравнении с данными табл. 11, так и в сопоставлении с другими экспериментальными данными о пределе текучести и блокировании дислокаций инородными атомами.

Коттрел [8] исследовал скорость распространения полос Людерса—Чернова (см. фото 21) — характерных следов деформации на поверхности образцов, появляющихся на площадке кривой деформации (см. фиг. 49) сразу же после достижения предела текучести. Полосы распространяются по образцу с конечной скоростью по мере его удлинения под напряжением, отвечающим нижнему пределу текучести. Очертания и характер распространения полос Людерса—Чернова служат надежным свидетельством в пользу того, что при достижении предела текучести внезапно приходит в движение большое число освободившихся дислокаций (см. также [24]). Опыты Вриланда и др. [35] показывают, что продолжительность инкубационного периода перед началом течения и обратная величина скорости

распространения полос Людерса — Чернова являются совершенно сходными функциями температуры и напряжения. Однако такая универсальная функция, хотя она и содержит энергию активации и экспоненциальную зависимость от напряжения, отличается от формулы, предложенной Фишером, где сама по себе энергия активации отнюдь не связана обратно пропорциональной зависимостью с напряжением, а скорее не зависит от него; эмпирические формулы имеют вид:

$$\text{Инкубационный период: } t = t_0 e^{U/kT} e^{\sigma_1/\sigma},$$

$$\text{Скорость распространения: } v_L = v_0 e^{-U/kT} e^{-\sigma_1/\sigma}. \quad (9.29)$$

Сходные соотношения были получены эмпирически Шепардом и Дорном [28] в их опытах с твердыми растворами замещения Al—Mg. Анализ механизма распространения полос Людерса—Чернова был проведен Хартом [19].

Теоретического объяснения приведенных формул пока еще не существует; были предложены и другие полуэмпирические выражения для описания температурной зависимости продолжительности инкубационного периода перед началом течения [33, 29]. В то время как эта зависимость всегда описывается экспонентой (с энергией активации), изменение энергии активации с напряжением оказывается неизменно значительно более слабым, чем это следует из формулы Фишера. С особой точностью явления такого рода, связанные с начальной ползучестью, предшествующей течению, удастся исследовать на германии и кремнии (см. гл. 30). В этом случае экспериментальные данные [4] приводят к линейной зависимости энергии активации от напряжения

$$Q = Q_0 - \sigma \sigma. \quad (9.30)$$

Коттрел [8] пересмотрел в свете всех последних данных исходные предпосылки теории Фишера и прежде всего вопрос о том, действительно ли необходим процесс последовательного освобождения закрепленных точек (поскольку именно это предположение приводит к сильной зависимости от напряжения). Коттрел указывает, что представления о линейном натяжении не могут быть распространены на очень малую дислокационную петлю, так как поле деформаций подобной петли (физическая первопричина линейного натяжения) простирается на значительно большие расстояния, чем ее радиус кривизны; критически анализируя приближение Фишера, Коттрел заново рассматривает элементарный процесс освобождения короткого участка дислокации, содержащего только один примесный атом. Соотношение (9.13) определяет не разность *линейных* энергий дислокационных отрезков, а скорее разность энергии *ядра* дислокации для двух рассматриваемых положений — закрепленного и получающегося при удалении дислокации на определенное расстояние от атомов примеси (фиг. 56). Соотношение между напряжением σ , стремящимся возвратить дислокацию назад к примесным атомам, и расстоянием x можно найти, дифференцируя эту разность энергий. При данном напряжении возможны два положения равновесия дислокации. Первое из них — это положение *устойчивого* равновесия, приближенно определяемое равенством

$$x_1 = \frac{1}{2} \frac{\sigma}{\sigma_m} x_m, \quad (9.31)$$

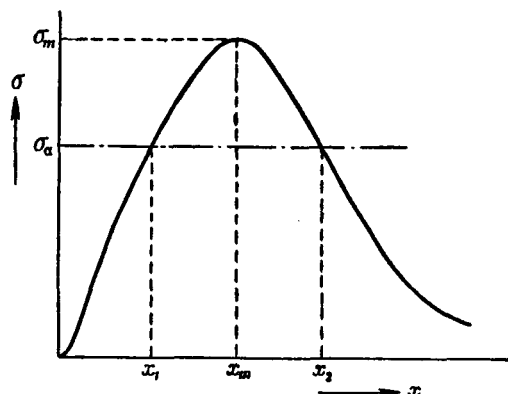
где x_m — такое изменение положения, при котором касательное напряжение взаимодействия достигает максимально возможной величины σ_m . Вместе с тем существует положение *неустойчивого* равновесия x_2 при нап-

ряжении $\sigma < \sigma_m$, когда дислокация уже преодолела барьер взаимодействия σ_m . Это положение значительно сильнее зависит от приложенного напряжения и приближенно может быть оценено как

$$x_2 = 2 \sqrt[3]{\frac{2\sigma_m}{\sigma}} x_m. \quad (9.32)$$

Данная формула принадлежит Хаазену [16]. Коттрел, аппроксимируя форму кривой (9.13) отрезками прямых, получил линейную зависимость x_2 от σ . Мы будем следовать более точному расчету Хаазена.

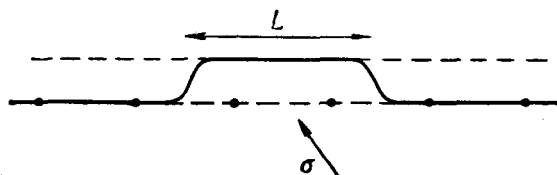
За пределами расстояния x_2 отрезок дислокации под действием небольшого увеличения приложенного напряжения может полностью оторваться



Ф и г. 56. Соотношение между σ и x .

Расстояние x между дислокацией и атомом примеси определяет величину напряжения σ , которое стремится вернуть дислокацию к примесному атому. На определенном расстоянии x_m это напряжение максимально. При наличии приложенного скалывающего напряжения σ_a дислокация имеет два положения равновесия: x_1 (устойчивое) и x_2 (неустойчивое).

от своего облака примесей, поскольку приложенное напряжение теперь уже все время будет превышать напряжение взаимодействия, стремящееся вернуть дислокацию назад. Обозначим разность *потенциальных* энергий на единицу длины дислокаций с вектором Бюргерса в направлении



Ф и г. 57. Двойной перегиб на дислокационной линии, связанной примесными атомами, образовавшийся при одновременном действии приложенного напряжения и тепловых колебаний.

Расстояние L между перегибами определяется их взаимным притяжением.

приложенного напряжения для двух названных положений равновесия через $W(\sigma)$, а разность соответствующих расстояний — через d . По порядку величины расстояние x_2 всегда близко к x_m , т. е. к b . В действительности на дислокации, которая в исходном закрепленном положении была прямолинейной, при наложении напряжения появляются двойные перегибы — один или несколько, как это показано на фиг. 57. В таких двойных перегибах дислокация переходит из устойчивого в неустойчивое

положение равновесия. Средняя длина L двойного перегиба определяется балансом двух противоположных сил: одна из них, обуславливаемая приложенным напряжением, стремится удлинить дислокацию (т. е. раздвинуть разноименные перегибы), другая — это сила притяжения, стремящаяся сблизить перегибы (ср. также анализ механизма внутреннего трения, обусловленного дислокациями, при низких температурах; см. гл. 17, § 2, п. 2). Приравнивание этих двух сил показывает, что длина устойчивого двойного перегиба должна иметь тот же порядок величины, что и его глубина, т. е. близка к вектору Бюргерса. Тогда энергия активации при термическом возникновении такого перегиба определяется просто выражением $Q = W(\sigma) d - \sigma b d^2$, из которого нужно вычесть разницу в линейном натяжении.

Пренебрегая вообще линейным натяжением, находим после ряда выкладок

$$Q = 4\sigma_m b x_m^2 \left\{ \frac{4}{3} \sqrt[3]{\frac{2\sigma_m}{\sigma}} - 3 \sqrt[3]{\frac{\sigma}{2\sigma_m}} \right\}. \quad (9.33)$$

При $\sigma \ll \sigma_m$ имеем (по порядку величины)

$$Q = \frac{16}{3} \sigma_m b x_m^2 \sqrt[3]{\frac{2\sigma_m}{\sigma}}. \quad (9.34)$$

Энергия связи дислокации с примесными атомами составляет $U^* \approx \sigma_m b^3$ (на единицу длины). Беря в качестве приемлемого значения $U^* = 0,5 \text{ эв}$, находим, что σ_m составляет по порядку величины $G/100$, причем этот результат имеет достаточно общий характер. Величина, находящаяся в выражении (9.33) перед скобками, также имеет порядок U^* , а потому можно записать

$$Q = \alpha U^* \left(\frac{\sigma_m}{\sigma} \right)^{1/3}, \quad (9.35)$$

где α — безразмерный множитель, по порядку величины близкий к единице.

Выражение, полученное первоначально Коттрелом, имеет вид

$$Q = 9\sigma_m b x_m^2 \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_m} \right)^3; \quad (9.36)$$

в этой формуле совсем пренебрегается дальнедействующими силами, на учете которых основана формула (9.13).

В литературе читатель найдет сопоставление приведенной здесь теоретической зависимости энергии активации от напряжения (в виде $\sigma^{-1/3}$) с различными экспериментальными данными. Следует отметить, что на характере этой зависимости очень сильно сказывается принимаемая при выводе форма закона взаимодействия. Если преобладающую роль играет химическое или электрическое взаимодействие, то характер зависимости от напряжения может оказаться совершенно другим (см., например, гл. 30, § 5, п. 1, где рассматривается приложение теории Коттрела к гомеополярным кристаллам).

Глава 10

УПРОЧНЕНИЕ СПЛАВОВ. СТАРЕНИЕ

§ 1. Деформационное старение

Если металл А содержит атомы другого элемента В в виде пересыщенного твердого раствора, то элемент В обнаруживает обычно тенденцию к выпадению в форме мелкодисперсных частиц (преципитатов), являющихся соединением В с А. Процесс образования второй фазы происходит путем последовательного возникновения и роста зародышей, причем скорость процесса в конечном счете определяется скоростью диффузии В в А. При низких температурах эта скорость обычно очень мала и пересыщенный твердый раствор оказывается как бы «замороженным». Такое состояние возникает, в частности, после закалки; хорошо известным примером служит железо с несколькими сотыми процента углерода, закаленное в воде от температуры выше 720°C . Выше температуры закалки углерод хорошо растворим в г. ц. к. решетке аустенита, которая при этих условиях является устойчивой. В результате закаливания аустенит превращается в о. ц. к. феррит, в котором растворимость углерода чрезвычайно мала — меньше $10^{-5}\%$ при комнатной температуре. Избыточный углерод стремится при этом к выпадению в виде тонкодисперсных частиц цементита Fe_3C (см. фазовую диаграмму на фиг. 58). Однако коэффициент диффузии углерода в железе при комнатной температуре также очень мал, и поэтому большая часть углерода сохраняется в состоянии пересыщенного твердого раствора.

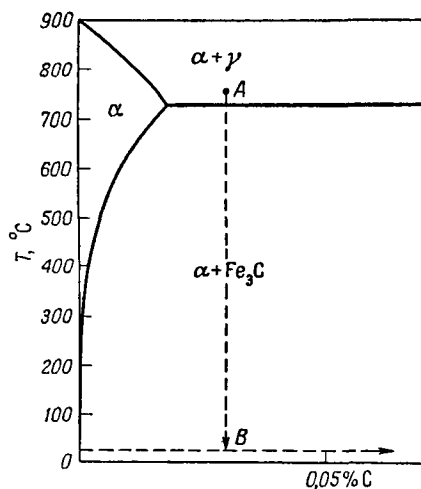
При наличии дислокаций обнаруживается их взаимодействие с инородными растворенными атомами — как это было описано в предыдущей главе. Предположим ради простоты, что энергия взаимодействия определяется выражением

$$U = \frac{A \sin \theta}{r}, \quad (10.1)$$

как это имеет место для краевых дислокаций при учете лишь гидростатической компоненты напряжения. На фиг. 59 изображены эквипотенциальные линии для такого рода взаимодействия; они представляют собой окружности с центрами на оси y (т. е. на избыточной полуплоскости), проходящие через ось дислокации (ось z). На каждый данный растворенный атом действует сила $F = -\text{grad } U$, которая (в отсутствие градиента концентраций) сообщает этому атому скорость дрейфа

$$v = \frac{D}{kT} F = - \frac{D}{kT} \text{grad } U. \quad (10.2)$$

Разумеется, эта величина не является действительной скоростью атомов углерода, а есть лишь некоторое среднее значение скорости, наблюдаемое

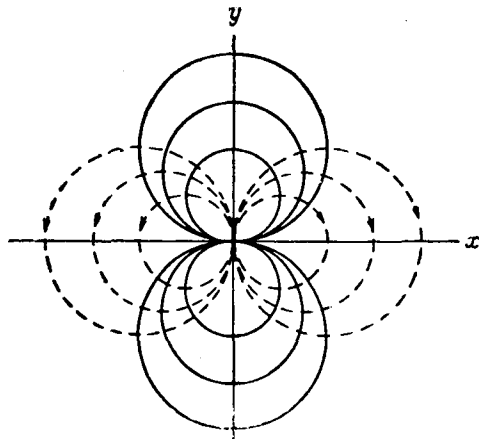


Ф и г. 58. Часть диаграммы состояния системы железо — углерод.

После закалки аустенитного сплава А до комнатной температуры наличие избыточного углерода приводит к образованию мелкодисперсной фазы цементита в матрице α -железа.

в результате большого числа «беспорядочных» перескоков. Тем не менее будем рассматривать для простоты скорость дрейфа растворенных атомов как реальную скорость v ; на фиг. 59 этому отвечают пунктирные линии тока, которые образуют семейство окружностей, ортогональных к семейству эквипотенциальных линий, с центрами, лежащими вдоль оси x (вдоль направления скольжения). В данном приближении растворенные атомы движутся по дугам окружностей (линиям тока), пока не достигают положения с максимальной энергией связи (см. гл. 9) непосредственно под осью дислокации. Скорость движения пропорциональна коэффициенту диффузии и при низких температурах очень мала: величина D при 20°C такова, что атом углерода в α -железе совершает за 1 сек лишь один перескок из данного межузлия в соседнее.

Исходя из этой схемы, Коттрел и Билби [3] произвели расчет скорости оседания растворенных примесных атомов на краевой дислокации. Величину $\text{grad } U$ вдоль линии тока радиусом R можно аппроксимировать



Ф и г. 59. Эквипотенциальные линии упругого взаимодействия и линии тока (Коттрел и Билби [3]).

Сплошные линии — эквипотенциальные линии упругого взаимодействия (10.1) между растворенным атомом и краевой дислокацией, расположенной вдоль оси z , с вектором Бюргерса в направлении оси x . Пунктирные линии — линии тока, ортогональные к предыдущему семейству кривых; они указывают направление движения примесных атомов в процессе их дрейфа (в отсутствие диффузии извне).

через A/R^2 ; при этом скорость атомов на данной окружности приблизительно постоянна и составляет (в среднем) $(AD/kT)/R^2$. Тогда нетрудно

оценить среднее время, необходимое для того, чтобы все линии тока с радиусами, меньшими R , оказались свободными от атомов примеси, — оно составляет приблизительно

$$t \approx \frac{kTR^3}{AD}. \quad (10.3)$$

Число примесных атомов, находившихся первоначально в пределах той площади, которая оказалась теперь свободной (на единицу длины дислокации в направлении, перпендикулярном к плоскости чертежа на фиг. 59), пропорционально R^2 и, следовательно, $t^{2/3}$. Таким образом, концентрация растворенных атомов, осевших на дислокации, растет пропорционально $t^{2/3}$. Более строго Коттрел и Билби получили

$$n(t) = 3 \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/3} n_0 \left(\frac{ADt}{kT} \right)^{2/3}, \quad (10.4)$$

где n_0 — общее число растворенных атомов на единицу объема, а $n(t)$ — число атомов, осевших на единице длины дислокации через время t . Выражение (10.4) было подтверждено с превосходной точностью в многочисленных опытах, в том числе при изучении уменьшения внутреннего трения (эффект Снука) в закаленном и деформированном после этого железе (см. гл. 17, § 2, п. 4), а также при измерениях постепенного уменьшения прироста электрического сопротивления в железе, обусловленного растворенным углеродом. Эти опыты позволили оценить величину A и тем самым значение энергии связи атома углерода с краевой дислокацией в железе, которое оказалось равным 0,5 эв (см. также гл. 9). Хэм [10] заново рассмотрел вывод соотношения (10.4), учитывая наряду с (10.2) градиент концентрации. Он получил результат, очень близкий к (10.4). Закон $t^{2/3}$ оказывается справедливым в начале процесса, а на более поздних этапах заменяется экспоненциальной зависимостью от времени¹⁾.

Медленное выпадение атомов углерода на дислокациях приводит к явлению *деформационного старения*. Свежезакаленный железоуглеродистый сплав не обнаруживает острого порога текучести, поскольку все дислокации еще свободны от углерода (или от атомов азота, которые ведут себя сходным образом). После выдержки закаленного материала в течение многих часов при такой температуре, когда углерод или азот диффундирует уже достаточно быстро, например при 50° С, предел текучести появляется, так как примесь постепенно блокирует дислокации. При этом сопротивление материала деформированию возрастает.

Подобный эффект обнаруживается и при обычной постановке опытов. Если при комнатной температуре снять нагрузку с железного образца после того, как был достигнут предел текучести, и сразу же снова нагрузить образец, то повторного появления предела текучести не наблюдается. Он обнаруживается вновь лишь после выдержки материала в ненагруженном состоянии в течение нескольких часов при достаточно высокой температуре. Этому явлению может быть дано такое же объяснение, как и выше: сразу же после начала течения дислокации оказываются свободными от атомов углерода, и повторное появление предела текучести невозможно. И лишь после того как атомы углерода или азота получают возможность адсорбироваться на линиях дислокаций (или образовать преципитаты в каких-либо других местах решетки), предел текучести появляется снова.

¹⁾ Дальнейшее рассмотрение этой задачи проводилось в работах [21*]. — *Прим. ред.*

§ 2. Дисперсионное твердение

В сплаве, содержащем вторую фазу, частицы этой фазы, состоящие из большого числа молекул, рассеяны по всему материалу матрицы. Такие *включения* (преципитаты), как правило, создают в металле внутренние деформации, в частности в связи с тем, что удельный объем второй фазы отличается обычно от удельного объема матричного материала. Эти поля деформаций взаимодействуют с дислокациями и *упрочняют* материал. Если включения имеют сферическую форму, то такое взаимодействие совершенно аналогично взаимодействию дислокаций с точечными дефектами (поскольку рассматриваются упругие деформации); однако абсолютная величина взаимодействия при этом, разумеется, другая.

Как только зародыш новой фазы достигнет определенных размеров, он будет, вообще говоря, расти за счет новых растворенных атомов, так как между преципитатами и отдельными растворенными атомами существует взаимное притяжение. Крюссар [6], исходя из простого рассмотрения сил упругости, получил следующее выражение для энергии взаимодействия между сферическим включением радиуса R' и растворенным атомом:

$$U_{вз.} = \frac{3\pi}{\kappa} R^3 C_B^2 \varepsilon^2 \frac{R'^6}{r^6} \quad (10.5)$$

Здесь κ — сжимаемость материала матрицы, R — атомный радиус основного металла А, C_B — концентрация атомов В и ε — относительная разница «эффективных радиусов» атомов А и В (см. гл. 4, § 3). Вопрос о знаке энергии взаимодействия обсуждался в ряде работ (см. гл. 4, § 8, п. 1) [7].

Классическим примером сплава, обнаруживающего *дисперсионное твердение*, т. е. упрочнение при выпадении мелкодисперсных включений второй фазы, служит алюминий, содержащий несколько процентов (2—4%) меди (прототип дюралюминиевых сплавов). В действительности *данная* система довольно сложна. В конечном счете медь выпадает в виде включений CuAl_2 , но перед этим наблюдается несколько промежуточных стадий распада. Для данного сплава Крюссар рассчитал энергию взаимодействия между атомом меди и сферическим включением, находящимися на таком малом расстоянии, когда они уже приходят в соприкосновение, и получил 90 кал/моль. Эта величина намного меньше энергии взаимодействия атома меди с дислокацией, составляющей примерно 1000 кал/моль (см. табл. 11).

Таким образом, дислокации должны энергичнее собирать инородные атомы, чем это делают сферические включения. Поэтому дислокации оказываются местами зарождения частиц второй фазы. Более подробно этот эффект рассмотрен в гл. 21, где описано также влияние *формы* характерных структур преципитатов на начальной стадии их развития, получивших общее название *зон Гинье — Престона*.

В ходе процесса выпадения мелкодисперсной фазы твердость и напряжение пластического течения сначала растут по мере увеличения размеров включений, а затем снова начинают падать. Обычно твердость достигает максимума, когда среднее расстояние между выпавшими частицами составляет от 20 до 50 межатомных расстояний. При дальнейшем росте преципитатов это расстояние также увеличивается (поскольку одни преципитаты растут за счет других. — *Ред.*) и твердость становится меньше (перестаренное состояние).

Мотт и Набарро [12], учитывая лишь упругое взаимодействие, следующим образом объяснили основные черты процесса дисперсионного твердения. Поля внутренних напряжений вокруг (сферического) включе-

ния препятствуют движению дислокаций. Поскольку энергия активации движения дислокаций в таком встречном поле очень велика (см. ниже), приложенное напряжение должно быть приблизительно равным средней величине внутренних напряжений, вызванных включениями, — только тогда возможно достаточно заметное движение дислокаций при средних температурах.

Среднее значение абсолютной величины этих напряжений может быть оценено в виде

$$\bar{\sigma}_i \approx 2GC_B\epsilon; \quad (10.6)$$

здесь C_B , так же как и в выражении (10.5), означает *исходную* концентрацию твердого раствора. Следовательно, $\bar{\sigma}_i$ не зависит от размера включений и расстояния между ними. Это выражение может быть получено следующим образом.

Средняя величина напряжения равна

$$\bar{\sigma}_i \approx G\epsilon \frac{R'^3}{(\bar{r})^3} \quad (10.7)$$

[см. гл. 4, формулы (4.33) и (4.36)]. Поскольку $\bar{r} = \frac{1}{2} N^{1/3}$, где N — число включений в единице объема, имеем $\bar{\sigma}_i \approx 8G\epsilon NR'^3$. Так как концентрация атомов B составляет $C_B = \frac{4}{3}\pi R'^3 N$, приходим сразу к выражению (10.6).

Чтобы объяснить наблюдающуюся тем не менее на опыте зависимость напряжения пластического течения от расстояния между включениями, необходимо, как это показали Мотт и Набарро, ввести в рассмотрение *гибкость* дислокационной линии. Это означает, что дислокация способна «извиваться», продвигаясь между включениями при напряжении, меньшем предельного значения $\bar{\sigma}_i$. Если в данном месте действует напряжение σ , то минимальный радиус кривизны изгиба дислокаций составляет приблизительно

$$r_c = \frac{1}{2} \frac{Gb}{\sigma} \quad (10.8)$$

[ср. (3.16)]; петли меньших размеров неустойчивы. Таким образом, гибкость дислокаций ограничена. Упрочнение будет максимальным, если среднее расстояние между включениями Λ будет иметь тот же порядок величины, что и минимальный радиус кривизны r_c в поле внутренних напряжений.

Мотт и Набарро рассматривают три различных случая (см. также книгу Коттрела [4]).

1. $\Lambda \approx r_c$ (фиг. 60, а). Дислокация изогнута в петли, которые движутся в значительной степени независимо одна от другой. В этом случае напряжение пластического течения по существу равно средней величине внутренних напряжений (10.6): $\sigma_f = 2GC_B\epsilon$. Подставляя σ_f в выражение (10.8) для r_c , находим критическую степень дисперсности

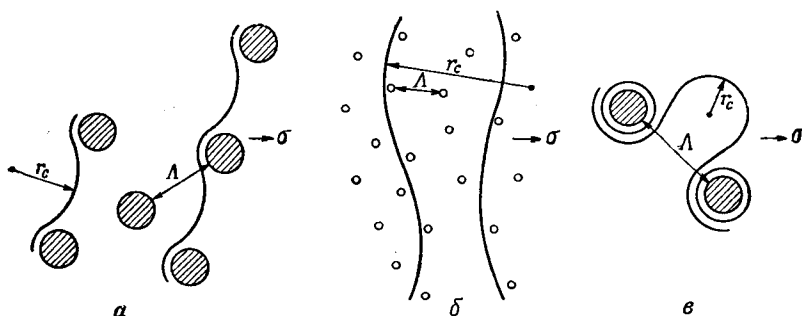
$$\Lambda_c \approx \frac{b}{4\epsilon C_B}. \quad (10.9)$$

На практике наиболее прочные дисперсионно твердеющие сплавы имеют $\sigma_f \approx G/100$. Если принять $\epsilon = 0,2$ и $C_B = 2,5\%$, то отсюда в качестве среднего значения находим, что величина Λ_c должна составлять около 50 межатомных расстояний; этот результат хорошо согласуется с критическим расстоянием, наблюдаемым на опыте.

2. $\Lambda \ll r_c$ (фиг. 60, б). Этот случай относится к наиболее тонкодисперсным включениям, или, в пределе, к отдельным атомам в твердом растворе. Мотт [11] применил первоначальную теорию Мотта и Набарро [12] к этому последнему случаю. Средняя длина волны поля напряжений составляет здесь $b/C_B^{1/3}$, т. е. очень мала по сравнению с радиусом кривизны дислокации. Поэтому необходимо определить эффективную среднюю величину внутреннего напряжения, действующего на отрезок дислокации длины Λ . Ее можно во всех случаях отождествить с пределом текучести упрочненного материала. Эта величина оказывается равной

$$\sigma_f = \frac{1}{2} G \varepsilon^{4/3} C_B \cdot f(C_B), \quad (10.10)$$

где $f(C_B) = \{2C_B^{2/3} (\ln C_B)^4\}^{1/3}$ — очень медленно меняющаяся безразмерная функция C_B ; по порядку величины $f(C_B)$ равно 10.



Фиг. 60. Три случая дисперсионного твердения.

а — среднее расстояние Λ между мелкодисперсными частицами выпадающей фазы имеет тот же порядок величины, что и минимальный радиус кривизны дислокации r_c в поле приложенного напряжения σ (оптимальное упрочнение); б — $\Lambda \ll r_c$ (упрочнение в твердом растворе); в — $\Lambda \gg r_c$ (перестаренный сплав).

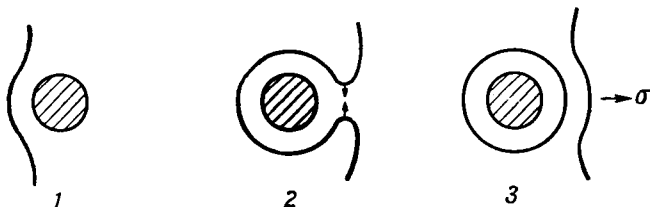
Таким образом, упрочнение, обусловленное мелкодисперсными включениями, оказывается пропорциональным концентрации растворенных атомов, но коэффициент пропорциональности равен теперь $\sim 5G\varepsilon^{4/3}$, а не $2G\varepsilon$, как это было в предыдущем случае (10.6). Выражение (10.10) должно было бы лучше подходить к случаю идеального твердого раствора, но хотя оно и дает меньшее значение σ_f , чем (10.6) (при очень малых ε . — *Ред.*), σ_f оказывается все же гораздо больше, чем наблюдается в этом случае в действительности. Для ряда твердых растворов на основе меди экспериментальные значения напряжения пластического течения оказываются в 10 раз меньше. Наблюдаемая на опыте температурная зависимость предела текучести твердых растворов показывает, что, возможно, процессу сдвигообразования заметно способствует термическая активация, с помощью которой короткие отрезки Λ преодолевают препятствия [в первом случае ($\Lambda \approx r_c$) это было невозможно]. По оценке Коттрела [4], в отсутствие напряжений энергия активации, необходимая для продвижения дислокации на расстояние Λ , составляет $G b^2 \varepsilon^{2/3}$; эта величина достаточно мала (меньше 0,1 эв), если ε не превосходит нескольких процентов.

3. $\Lambda \gg r_c$ (фиг. 60, в). Этот случай относится к перестаренным сплавам. Среднее расстояние между включениями теперь настолько велико, что дислокация может образовывать выпуклые петли и, изгибаясь, проходить между частицами, оставляя вокруг них малые дислокационные кольца, которые возникают при смыкании проходящих мимо петель (фиг. 61).

Напряжение, необходимое для такого процесса, представляет собой просто то напряжение, которое способно прогнуть дислокацию до радиуса $\Lambda/2$; следовательно, согласно (10.8),

$$\sigma = \frac{Gb}{\Lambda}. \quad (10.11)$$

Эта величина и должна быть равна напряжению пластического течения перестаренных сплавов (Орован [13]). Вследствие появления дислокационных петель вокруг включений свободные промежутки Λ , остающиеся



Ф и г. 61. Последовательные этапы преодоления дислокацией препятствия, размеры которого больше, чем радиус кривизны дислокации в поле приложенного напряжения σ .

(Ср., например, механизм образования замкнутых петель источником Франка — Рида, фиг. 22).

для движения следующих дислокаций, становятся с ростом деформации все меньше и меньше. Поэтому следует ожидать, что перестаренные сплавы должны обнаруживать рост упрочнения с увеличением деформации (ср. [20], сплавы Al — Cu). Действительно, многие опыты подтверждают это. Приведенное рассмотрение справедливо, когда параметр Λ превосходит критическое значение (10.9). При этом механизм Орована, приводящий к величине предела текучести меньшей $4\epsilon_C b G$ [в соответствии с подстановкой (10.9) в (10.11)], оказывается предпочтительным по сравнению со схемой Мотта — Набарро, согласно которой напряжение пластического течения равно $2G\epsilon_C b$ и не зависит от степени дисперсности¹⁾.

Развитые выше теоретические представления неприложимы к случаю когерентных включений второй фазы, в частности они неприложимы, очевидно, к несферическим когерентным зонам Гинье — Престона в сплавах Al — Cu. Здесь напряжения вокруг включений описываются формулой типа (10.7) либо формулами для поля напряжений дислокации. Мы вернемся к этому вопросу в гл. 21. Ряд интересных новых соображений о природе упрочнения читатель может найти в работе Фриделя [9].

§ 3. Упрочнение в твердых растворах. Влияние упорядочения

Фишер [8] указал, что сплав, имеющий ближний порядок (см. гл. 21), должен оказывать дополнительное сопротивление движению дислокаций, так как, перемещаясь в решетке, они полностью нарушают этот ближний порядок в своих плоскостях скольжения. Этот эффект можно описать количественно, если учесть, что площадь, по которой прошла дислокация, получает некоторое приращение поверхностной энергии γ . Отсюда сле-

¹⁾ В самом деле, уже при $\Lambda = 2\Lambda_C$ подстановка Λ в (10.11) дает $\sigma = 2G\epsilon_C b$, и при дальнейшем росте Λ напряжение течения (10.11) еще больше падает. — Прим. ред.

дует, что увеличение напряжения пластического течения вследствие наличия ближнего порядка составляет

$$\Delta\sigma_f = \frac{\gamma}{b}. \quad (10.12)$$

Фишер нашел, что для имеющей кубическую решетку α -латуни $\Delta\sigma_f$ достигает нескольких кг/мм^2 ; это составляет заметную долю наблюдаемого на опыте значения предела текучести монокристаллов α -латуни.

В целом проблема упрочнения в твердых растворах настолько сложна и широка, что мы ограничимся здесь лишь некоторыми общими выводами. В качестве обстоятельных обзоров можно назвать работы Паркера и Хазлета [14], Коттрела [5], Судзуки [19] и Зегера [16]. Этот вопрос тесно связан с вопросом о переходе от упорядоченного состояния к неупорядоченному, который рассматривается в гл. 21.

Твердый раствор, обнаруживающий ближний или дальний порядок, всегда должен быть прочнее, чем неупорядоченный сплав, поскольку дислокации, перемещаясь в решетке, нарушают симметрию и вместе с тем увеличивают свободную энергию кристалла. Следует различать два возможных проявления этого эффекта. Во-первых, возникает острый порог текучести — это связано с ростом напряжения, необходимого для начала движения дислокаций. Во-вторых, меняется величина напряжения пластического течения на последующих стадиях — в данном случае существенно общее изменение подвижности дислокаций в решетке. В упомянутом выше случае наличия ближнего порядка наиболее характерно проявление эффекта в области предела текучести; как только первые дислокации пройдут по плоскости скольжения, ближний порядок окажется нарушенным и для последующих дислокаций необходимость в его преодолении отпадает [2], по крайней мере для параллельных дислокаций одного типа¹).

Другие механизмы упрочнения, также влияющие преимущественно на величину предела текучести или даже приводящие к возникновению острого порога текучести, рассмотрены в гл. 9; это блокирование дислокаций примесями, «химическое» взаимодействие в г. ц. к. металлах (Судзуки) (см. гл. 9, § 1, п. 3) и упорядочение межузельных примесных атомов (Снук) (см. гл. 9, § 1, п. 4).

В ряде случаев выяснению возможных причин появления острого порога текучести помогает изучение температурной зависимости этого эффекта. Закрепление примесями (по Коттрелу) быстро ослабевает при высоких температурах, когда облака примесных атомов, окружающие дислокации, начинают растворяться; наоборот, эффект упрочнения по Судзуки, как полагают обычно, не зависит от температуры. Поскольку накопление примеси охватывает большую область, следует полагать, что активация (дефекта упаковки в растянутой дислокации. — *Ред.*) за счет тепловых колебаний исключается. Однако это может быть и не так, о чем свидетельствует, в частности, наличие температурной зависимости концентрации примесей на границах зерен и на свободной поверхности; эта зависимость позволяет считать, что и растворимость на дислокациях может тоже сильно меняться с температурой. Мы не будем здесь более подробно рассматривать эту задачу и отметим лишь, что упрочнение за счет химического взаимодействия, вообще говоря, не обязательно оказывается не зависящим от температуры. Напротив, влияние ближнего порядка

¹) В связи с этим обращаем внимание читателя на работу Васильева [22*], в которой приведен новый экспериментальный материал по этому вопросу. — *Прим. ред.*

существенно не связано с температурой вплоть до *температуры перехода* (если таковая имеется), выше которой упорядочение исчезает.

Наличие дальнего порядка не влияет на деформирующее напряжение, однако присутствие в решетке атомов разного рода может тем не менее по-разному сказываться на подвижности дислокаций в зависимости от того, упорядочено ли распределение этих атомов или нет. Как мы уже отмечали в гл. 6, наличие инородных атомов, образующих твердый раствор замещения, расширяет область легкого скольжения в монокристаллах меди. В сплавах с дальним порядком данный эффект и другие подобные ему эффекты должны, как правило, различаться для упорядоченного и неупорядоченного состояний, т. е. ниже и выше температуры перехода. (Неупорядоченное состояние в большинстве таких сплавов путем закалки можно зафиксировать и ниже температуры перехода.— *Ред.*)

Полностью упорядоченные сплавы не отличаются сами по себе заметным образом от чистых металлов в отношении величины напряжения пластического течения, если движение дислокаций не нарушает степени упорядочения. Для этого дислокации в сверхструктуре должны иметь иную природу, чем в одноатомной решетке. Чтобы трансляционное скольжение не нарушало строения решетки, «нормальные» дислокации должны быть в этом случае попарно объединены; одиночные дислокации являются в решетке сверхструктуры своего рода частичными дислокациями. Следовательно, должны существовать и своеобразные «сверхрастянутые» дислокации — такие, у которых «дефекты упаковки» (антифазные области) отличаются от нормальных дефектов упаковки тем, что в них нарушен лишь порядок чередования атомов разных сортов (фаза упорядочения), а не структура в целом. Если упорядоченный сплав состоит из антифазных *доменов*, то перемещение таких дислокаций из одного домена в другой может оказаться особенно затрудненным¹⁾.

Ардли [1] исследовал влияние степени упорядочения в монокристаллах Cu_3Au (температура перехода $T_c = 385^\circ \text{C}$) на пластические свойства и установил, что в упорядоченном сплаве критическое скалывающее напряжение *увеличивается* с повышением температуры от 300° до T_c . Этот чрезвычайно интересный эффект был отнесен за счет постепенного уменьшения степени дальнего порядка в данном температурном интервале: в частично разупорядоченном кристалле движущаяся двойная дислокация оставляет за собой «след» в виде материала с меньшей степенью упорядочения, чем тот, который лежит перед дислокацией. При достижении критической температуры напряжение пластического течения резко падает (на много десятков процентов); затем при еще более высокой температуре (около 600°C) оно снова начинает быстро уменьшаться в результате исчезновения последних следов ближнего порядка²⁾.

В заключение данной главы необходимо подчеркнуть, что в тех случаях, когда действительно происходит распад с выделением частиц второй фазы и идет дисперсионное твердение (см. § 2), этот процесс не приводит к появлению порога текучести, но существенно влияет, как это было выше показано, на величину напряжения пластического течения на всех стадиях деформации.

¹⁾ Недавно такие «сверхрастянутые», или парные, дислокации были обнаружены экспериментально с помощью электронного микроскопа [23*].— *Прим. ред.*

²⁾ См. также экспериментальные работы Панина [24*] по этому вопросу.— *Прим. ред.*

ОТЖИГ, ПОЛИГОНИЗАЦИЯ И ПРОЦЕССЫ ВОЗВРАТА

§ 1. Влияние отжига

В пластически деформированном металле всегда имеются внутренние напряжения; поэтому его свободная энергия выше, чем в отсутствие напряжений. Поскольку материал находится в термодинамически неустойчивом состоянии, он стремится возвратиться к состоянию с меньшей свободной энергией. Однако это возможно, вообще говоря, лишь при повышенных температурах, когда диффузия и другие термически активируемые процессы начинают играть заметную роль. Действительно, после соответствующего *отжига*, т. е. выдержки деформированного металла в течение определенного времени при высокой температуре (грубо говоря, при температуре, составляющей $\frac{1}{2}$ абсолютной температуры плавления, или при еще более высокой температуре), обнаруживается уменьшение твердости и увеличение пластичности, исчезновение внутренних напряжений и частичный *возврат* («отдых») искаженной структуры решетки металла.

Имеется несколько атомных механизмов, обуславливающих эффект отжига. Одним из наиболее важных среди них является диффузия, в частности самодиффузия, которая в большинстве металлов связана с миграцией вакансий (см. гл. 18). Присутствие достаточного числа вакансий в термодинамически равновесной концентрации [см. (2.3). — *Ред.*] в сочетании с возможностью их миграции позволяет дислокациям совершать переползание (см. гл. 3). В свою очередь это приводит к частичной аннигиляции большого числа дислокаций, появившихся при наклепе, к перестройке остающихся дислокаций в энергетически наиболее выгодную конфигурацию (характеризуемую отсутствием дальнедействующих напряжений) и т. д. Возникает специфическая микроструктура, получившая название структуры *полигонизации*. Часто (но не всегда) процесс полигонизации сопровождается снятием внутренних деформаций (возвратом). Таким образом, возврат в значительной степени или даже целиком обусловлен *полигонизацией*.

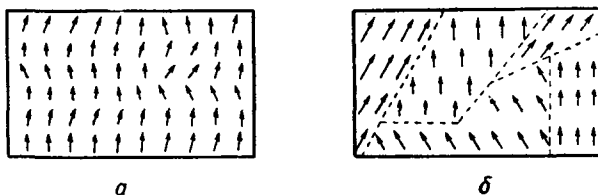
Иногда в процессе отжига наблюдается *миграция границ зерен* под действием внутренних напряжений. При этом за перемещающейся границей остается материал, в значительной степени свободный от дефектов. Такой процесс можно рассматривать скорее не как возврат, а как своего рода *рекристаллизацию* [4]. Различие между рекристаллизацией и ростом зерен, с одной стороны, и возвратом — с другой, часто не вполне ясно.

В ходе рекристаллизации в деформированной матрице образуются определенные зародыши, которые вырастают за счет старых зерен в совер-

пенные, практически свободные от внутренних напряжений кристаллиты. Таким образом, здесь последовательно имеют место два процесса: возникновение зародышей и их рост. На практике рекристаллизация и возврат наблюдаются обычно при разных температурах; тем не менее оба эти механизма можно рассматривать в известном смысле как конкурирующие. Характерной особенностью процесса рекристаллизации является сильное влияние на него даже малых следов примеси. Было показано, что сильно наклепанный алюминий высокой чистоты (полученный зонной плавкой) рекристаллизуется уже при температурах ниже комнатной [7], прежде чем начинается возврат. Однако обычно возврат протекает раньше и мешает последующей рекристаллизации. На протекании рекристаллизации сказывается также наличие внутренних деформаций и дефектов, например границ зерен и блоков. Анализ процесса рекристаллизации посвящена гл. 20.

§ 2. Полигонизация

Как было уже отмечено, полигонизация состоит в пространственном перераспределении и частичной аннигиляции дислокаций. Впервые она была обнаружена на лауэграммах деформированных и отожженных затем



Ф и г. 62. Схема, иллюстрирующая ориентацию решетки.

а — в наклепанном металле ориентация решетки непрерывно меняется от точки к точке; *б* — после отжига образуются отдельные взаимно разориентированные блоки. В пределах каждого данного блока ориентация постоянна.

металлов. Рентгенограмма совершенного кристалла состоит из небольших пятен более или менее правильной формы, тогда как у наклепанного металла эти пятна вытягиваются в полосы («хвосты»), ориентированные преимущественно в радиальном направлении — наружу от пятна, принадлежащего центральному пучку (фото 22, *а*). Детальное описание и объяснение этого явления, называемого *астеризмом*, читатель может найти в книге Барретта [2] (см. также гл. 16). Удлиненные лауэвские пятна свидетельствуют о наличии в захваченной рентгеновским пучком части кристалла непрерывно меняющихся на небольшую величину ориентаций (фиг. 62, *а*). Это и не удивительно, поскольку в наклепанном материале многочисленные дислокации вызывают соответствующие внутренние деформации.

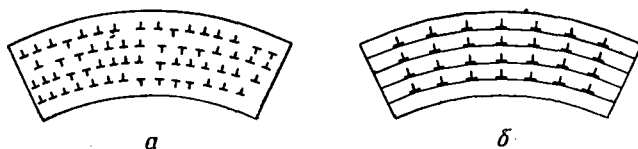
После отжига «хвосты» астеризма в большинстве случаев разбиваются на отдельные пятна (фото 22, *б*). Хотя внешние очертания полосок при этом сохраняются, их прерывистая структура указывает, что вместо непрерывного перехода от одной ориентации к другой теперь имеется набор определенного числа дискретных ориентаций, отличающихся на небольшие углы (порядка нескольких минут) (фиг. 62, *б*).

Капу [6] удалось непосредственно продемонстрировать это разбиение на блоки на монокристаллах цинка, подвергнутых изгибу с радиусом кривизны около 1 см и отожженных затем вблизи точки плавления. Для

объяснения наблюдаемых явлений Кан предложил следующий дислокационный механизм. Предположим для простоты, что в кристалле, изогнутом с постоянным радиусом кривизны, возникли только краевые дислокации, параллельные оси изгиба. (Вообще говоря, должны появляться также и другие дислокации, однако для объяснения картины, наблюдаемой на лауэграммах, и соответствующих деформаций решетки достаточно рассмотреть только краевые дислокации.) После деформации появятся параллельные дислокации обоих знаков (фиг. 63, а), однако плотность их должна быть разной, что и обеспечивает наблюдаемый изгиб. Нетрудно показать (см., например, [8]), что разность плотностей дислокаций обоих знаков Δ должна быть постоянной во всем объеме кристалла и составлять

$$\Delta = \frac{1}{qb} \text{ см}^{-2}, \quad (11.1)$$

где q — радиус кривизны. Выражение (11.1) представляет собой наиболее простой пример отыскания распределения дислокаций по заданной дисторсии (см. гл. 4, § 5 и [18]). При отжиге дислокации выходят из своих плоскостей скольжения посредством *переползания* и аннигилируют, пока



Ф и г. 63. Схема, иллюстрирующая распределение дислокаций.

а — в кристалле, подвергнутом изгибу при невысокой температуре, наблюдается более или менее беспорядочное распределение дислокаций разных знаков (но при наличии избытка дислокаций одного знака); б — в кристалле после полигонизации в результате аннигиляции и перераспределения дислокаций возникла структура субграниц.

не останется практически лишь избыточная плотность дислокаций одного знака (11.1); радиус кривизны остается при этом неизменным. Оставшиеся дислокации выстраиваются в форме так называемых *субграниц* — малоугольных межблочных границ наклонного типа (ср. гл. 19). Такое расположение дислокаций представлено на фиг. 63, б; в полном согласии с рентгеновскими данными оно отвечает наличию относительно небольшого числа почти совершенных областей (*блоков*, или *субзерен*), взаимно разориентированных на дискретные углы.

Правильность модели, предложенной Каном, получила убедительное подтверждение при изучении распределения дислокаций методом избирательного травления (см. гл. 5). Лакомб и др. [13] исследовали полигонизацию в кристаллах алюминия. В только что изогнутых образцах ямки травления многочисленны и расположены беспорядочно, тогда как в полигонизованных образцах они лежат вдоль прямых линий, отвечающих границам блоков. Наблюдаемая на опыте величина взаимной разориентации блоков очень хорошо согласуется с числом дислокаций на этих границах (см. гл. 19).

Опыты показывают, что явление полигонизации наблюдается у большого числа различных веществ; дислокационный механизм явления не вызывает при этом сомнений. Соответствующее детальное описание дали Амелинкс и Декейзер [11].

¹⁾ Недавно экспериментально наблюдалось образование малоугольных границ в цинке в ходе пластической деформации при низких температурах [22*]. — *Прим. ред.*

§ 3. Возврат как термически активируемый процесс

Совершенно очевидно, что после полной полигонизации металл становится более мягким и пластичным, чем наклепанный. Деформационное упрочнение практически снимается, так как дислокации, выстроившиеся в стенку одна под другой, уже не создают дальнедействующих напряжений (см. гл. 19). Вместе с тем за счет диффузии сильно уменьшается число других дефектов решетки; остаются лишь границы блоков.

Однако в общем случае разупрочнение металла не обязательно должно сопровождаться полигонизацией; оно наблюдается и в тех случаях, когда полигонизация вообще не проявляется в сколько-нибудь заметной степени (в пределах точности, даваемой рентгеновскими и оптическими методами). Примером могут служить кубические кристаллы, деформированные в области легкого скольжения без искривления решетки, когда не возникает избытка дислокаций одного знака. Судя по этим данным, разупрочнение связано, по-видимому, прежде всего с процессом частичной взаимной аннигиляции дислокаций, которые с помощью термических флуктуаций преодолевают барьеры или пересекают винтовые дислокации, и лишь в меньшей мере — с формированием дислокационных границ блоков.

Вместе с тем рентгеновские исследования возврата в алюминии [17] показывают, что даже до появления заметного разупрочнения внутренние деформации в металле существенно уменьшаются либо в результате локального перераспределения дислокаций, либо за счет их аннигиляции. Рентгеновские методы следует считать значительно более чувствительными для определения изменений в дислокационной структуре, чем механические испытания. Луттс и Бек [14] подробно изучили кинетику этой «первой» стадии возврата. Они нашли, что закон изменения во времени твердости металла и ширины рентгеновских линий содержит температурную зависимость, причем для алюминия энергия активации составляет приблизительно 1 эв, т. е. меньше энергии активации самодиффузии в этом металле (1,4 эв). После того как первая стадия полностью завершится (линии на рентгенограммах станут узкими), металл сохраняет еще до половины исходного упрочнения. Перримен [19] показал, что введение инородных атомов (Mg в Al) уменьшает энергию активации возврата. Он считает, что это обуславливается захватом вакансий, появившихся в процессе деформации, инородными атомами. При отжиге эти вакансии снова освобождаются и ускоряют процесс возврата, каковы бы ни были детали его механизма; вместе с тем ускоряется и взаимная аннигиляция дислокаций.

Коттрел и Эйткин [9] и Кульман и др. [12] полагают, что энергия активации процесса взаимной аннигиляции *является функцией внутренних напряжений* в металле. При таком формальном описании не существенно, что именно представляет собой основной механизм: переползание, которое необходимо, чтобы действительно имела место полигонизация, или активированное скольжение с преодолением барьеров. В дальнейшем мы будем предполагать, что препятствиями служат дислокации с преобладанием винтовой компоненты. Как было показано в гл. 3, § 5, п. 3, энергия активации пересечения двух взаимно перпендикулярных винтовых дислокаций может быть записана в виде

$$U = U_j - \sigma b^2 l_0, \quad (11.2)$$

где U_j — энергия образования ступеньки, а l_0 — среднее расстояние между точками пересечения; величину σ следует рассматривать здесь как среднее значение касательной компоненты внутренних напряжений в направлении вектора Бюргерса. Если допустить, что именно эта энергия активации определяет процесс возврата, то скорость уменьшения среднего значения внутренних напряжений должна быть пропорциональна величине $\exp(-U/kT)$. Таким образом,

$$\frac{d\sigma}{dt} = -C \exp\left(-\frac{U_j - \sigma b^2 l_0}{kT}\right). \quad (11.3)$$

Решением этого уравнения является выражение

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{kT}{b^2 l_0} \ln\left(1 + \frac{t}{t_0}\right), \quad (11.4)$$

где исходное напряжение σ_0 и постоянные C и t_0 связаны соотношением

$$\sigma_0 = -\frac{kT}{b^2 l_0} \ln \frac{C b^2 l_0 t_0}{kT}. \quad (11.5)$$

Действительно, Коттрел и Эйткин и другие авторы на опыте наблюдали логарифмический закон спадания со временем напряжения пластического течения и твердости. При этом конечное значение, достигаемое напряжением пластического течения, как и следовало ожидать, зависит от исходной степени упрочнения (через величину l_0) [16]. Для монокристаллов цинка Коттрел и Эйткин получили $U_j \approx 1,4$ эв и $\sigma_0 b^2 l_0 \approx 0,5$ эв. Полагая $b = 3 \cdot 10^{-8}$ см и $l_0 = 10^{-5}$ см, имеем $\sigma_0 \approx 10^8$ дин/см² = 1 кг/мм², что можно считать правильным по порядку величины, так же как и значение U_j .

Разумеется, процесс, который характеризуется энергией активации вида (11.2), отнюдь не обязательно должен состоять во взаимном пересечении дислокаций. Однако трудно подобрать какой-либо другой механизм, имеющий явные преимущества по сравнению с рассматриваемым.

Сам по себе процесс переползания, ведущий к формированию субграниц, также связан с энергией активации, но она не зависит от напряжения, если не говорить о скачкообразном изменении, упоминаемом ниже. Переползание дислокаций, имеющих краевую компоненту, обязательно связано с изменением размеров «лишней полуплоскости» (см. гл. 3, § 5, п. 2), т. е., иными словами, требует добавления к ней (или удаления) атомов. Это достигается диффузией или (в металлах) самодиффузией. В большинстве металлов самодиффузия осуществляется вакансионным механизмом; поэтому переползание дислокаций существенно связано с абсорбцией и с рождением вакансий на дислокациях.

Дислокационные ступеньки представляют собой наиболее подходящие места для таких процессов (см. гл. 3). В состоянии термодинамического равновесия число ступенек на единицу длины дислокации составляет

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{U_j}{kT}\right), \quad (11.6)$$

где n_0 — число атомов на единицу длины дислокации. Термодинамически равновесная плотность вакансий в металлах также дается экспоненциальным выражением, которое включает свободную энергию образования вакансии U_v . Наконец, миграция вакансий определяется энергией акти-

зации U_m . Поэтому переползание в условиях термодинамического равновесия характеризуется энергией активации

$$U_c = U_j + U_v + U_m = U_j + U_s, \quad (11.7)$$

где U_s — энергия активации самодиффузии.

В пластически деформированном металле концентрация ступенек, как правило, намного превосходит ее термодинамически равновесное значение, поскольку в процессе возврата дислокации перемещаются не только путем переползания, но также и путем скольжения через дислокационный «лес», приобретая при этом многочисленные ступеньки. В ходе этого процесса возникает большое количество вакансий; поэтому в данном случае скорость переползания определяется только миграцией вакансий, и энергия активации включает лишь одно слагаемое U_m . Такая картина имеет место в том случае, когда велики внутренние напряжения или когда приложено дополнительное внешнее напряжение, например в испытаниях на ползучесть и на усталость. Действительно, опыты показывают, что в условиях испытаний на ползучесть или усталость полигонизация протекает при значительно более низких температурах, чем при обычных условиях. Приведем следующий пример: предварительно деформированные образцы меди обычно не обнаруживают полигонизации при отжиге, однако они полигонизируются в ходе усталостных испытаний при слегка повышенной температуре [5]. Другим примером может служить возникновение *ячеистой структуры* в алюминии в процессе ползучести, наблюдавшееся Будом и др. [21].

Если отжиг предварительно деформированного металла происходит в отсутствие напряжений, то вакансии также будут возникать и мигрировать, однако дислокации обычно имеют при этом уже настолько много ступенек (мест, где могут рождаться вакансии), что скорость переползания, а следовательно, и полигонизации определяется теперь лишь энергией активации самодиффузии. Зегер [20] показал, что такой вывод неверен в случае слабо деформированных металлов с небольшими значениями энергии дефектов упаковки, например меди (ср. гл. 7 и 8), когда энергия образования ступеньки столь велика, что равновесное количество ступенек весьма ограничено. В данном случае скорость возврата определяется суммой энергии образования ступеньки и энергии самодиффузии, и, поскольку эта сумма обычно весьма велика, возврат наблюдается лишь в очень малой степени. Таким образом, наличие или отсутствие полигонизации после умеренной деформации очень сильно зависит от величины энергии дефектов упаковки; именно этим обстоятельством следует объяснить различие в поведении Al и Cu (см. также гл. 12, § 3).

Полигонизация имеет чисто внешнее сходство с *фрагментацией*, т. е. разбиением решетки на очень малые когерентные домены (диаметром порядка 10^{-4} см), которая может наблюдаться после холодной обработки без отжига. Подобная структура существенно отличается по размерам блоков (*фрагментов*) от тех ячеек, которые возникают в процессе ползучести при повышенных температурах: при фрагментации эти размеры порядка 1 μ или долей микрона, а при формировании ячеистой структуры порядка 10 μ [11].

В цинке фрагментация была обнаружена при -180°C , а в изогнутых монокристаллах вольфрама — при комнатной температуре, что для данного металла является очень низкой температурой ($0,1 T_m$). Для объяснения данного явления было предположено, что в очень малых масштабах полигонизация может идти за счет миграции вакансий, образовавшихся

в процессе пластической деформации, к ближайшим дислокациям. Тогда эти последние могут перемещаться путем переползания на небольшие расстояния. Однако фрагментация обнаруживается уже при очень низких температурах, и это делает маловероятным участие миграции вакансий в рассматриваемом процессе. Не исключено, что это специфически дислокационное явление имеет чисто геометрическую природу, подобно образованию перегибов (см. гл. 13, § 4).

Бек [3] рассмотрел вопрос о скрытой энергии наклепанного металла с фрагментированной структурой и установил, что большая ее часть выделяется на стадии возврата, предшествующей полигонизации, тогда как остающаяся часть исчезает в процессе миграции субграниц, возникших при наклепе (здесь уже можно говорить о рекристаллизации). Таким образом, следует полагать, что определенная часть деформационного упрочнения связана с фрагментацией кристаллов.

§ 4. Миграция границ зерен

В поликристаллических металлах наблюдается особый механизм возврата — миграция границ зерен. В ходе этого процесса мигрирующие границы уничтожают избыток дислокаций и другие дефекты, имеющиеся в сильно деформированных участках материала. (Как уже было отмечено, в *фрагментированном монокристалле* границы фрагментов тоже мигрируют; Крюссар [10] назвал этот специфический возврат, обусловленный миграцией субграниц, *рекристаллизацией in situ*.)

Поскольку перемещения атомов, имеющие место в ходе миграции границ зерен, подобны перемещениям атомов при самодиффузии, Бек [3] и другие авторы высказали предположение о том, что энергии активации этих процессов совпадают. Однако в действительности энергия активации процесса миграции границ зерен оказывается намного больше. Мотт [15] сделал попытку связать эту величину с теплотой плавления L (см. также гл. 19, § 3), полагая, что граница состоит из отдельных разупорядоченных («расплавленных») островков, включенных в области с правильной структурой. Тогда наблюдаемое на опыте значение энергии активации должно быть равно nL , где n — среднее число атомов, которые в совокупности образуют участок, который в ходе миграции границы расплавляется и затем рекристаллизуется. Полагая $n \approx 20$, можно получить согласие с экспериментальными данными.

Более подробно эти вопросы рассмотрены в гл. 19 и 20, посвященных границам зерен и рекристаллизации.

ПОЛЗУЧЕСТЬ

Глава 12

§ 1. Введение

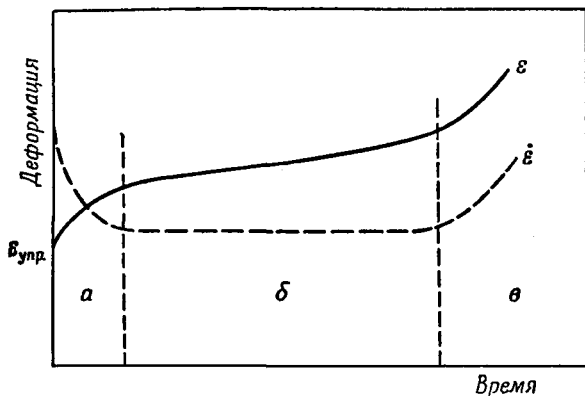
Под *ползучестью* мы будем подразумевать ту часть пластической деформации металлов, которая зависит от времени¹⁾. (С несколькими примерами этого явления мы уже встречались, например с так называемой начальной ползучестью, гл. 9, § 4.) Металл, нагруженный до величины, меньшей напряжения течения, обычно обнаруживает при достаточно высокой температуре постепенно нарастающую пластическую деформацию. Это показывает, что, хотя дислокации и другие дефекты и неспособны при данных условиях к значительным перемещениям, они не остаются вместе с тем совершенно неподвижными при напряжениях, меньших критического значения, необходимого для преодоления ими барьеров.

Типичная кривая ползучести металла под действием постоянного напряжения (по Андраде) приведена на фиг. 64. После мгновенного упругого удлинения $\epsilon_{упр.}$ деформация постепенно нарастает, но с убывающей скоростью. Эта первая стадия ползучести называется *неустановившейся* (переходной) *ползучестью*. Затем скорость деформации становится приблизительно постоянной и начинается вторая стадия — *установившейся* (стационарной) *ползучести* (квазивязкое течение). После того как достигнута уже значительная деформация, скорость ползучести может снова возрасти: наступает третья стадия — *ускоренной ползучести*, которая оканчивается разрывом образца. Подобная картина наблюдается на многих кристаллических материалах. Специфические формы ползучести, наблюдаемые лишь при определенных условиях, могут быть связаны со скольжением зерен друг по другу (*ползучесть по границам зерен*) и с миграцией вакансий (*вакансионная ползучесть*).

Как и другие виды пластического течения, ползучесть обычно (но не всегда) вызывается движением дислокаций; отличительная ее черта состоит в том, что в данном случае решающим фактором является термическая активация, роль которой при обычной пластической деформации мала. Поэтому ползучесть обнаруживается наиболее отчетливо при повы-

¹⁾ Поскольку пластическая деформация осуществляется путем движения дефектов с конечной скоростью и, как и всякое физическое явление, протекает во времени, предлагаемое автором определение включает, по существу, все виды пластической деформации. Опыты Журкова и др. [36*] показывают, что нет резкого различия между деформацией быстрой («активной») и медленной (ползучесть). Обычно под ползучестью понимают пластическую деформацию под действием постоянного во времени напряжения, протекающую с относительно малой скоростью, характерной для диффузионных процессов. Однако это отнюдь не означает, что дислокации не участвуют в механизме ползучести (см. ниже).— *Прим. ред.*

шенных температурах, когда одновременно может идти и процесс возврата. Необходимо подчеркнуть, однако, что сама по себе ползучесть не составляет типичного высокотемпературного явления: она может иметь место также при комнатной и при еще более низких температурах. Подробности экспериментального и технического характера читатель может найти



Ф и г. 64. Схематическое изображение кривой ползучести металла с г.д.к. решеткой под действием постоянного напряжения (сплошная линия).

α — неустановившаяся ползучесть; β — стационарная ползучесть; γ — ускоренная ползучесть. Пунктирная кривая показывает изменение скорости ползучести.

в обширной литературе, посвященной этому важному и сложному комплексу явлений (см., например, работы Салли [27] и Шёка [23]¹). Здесь мы рассмотрим лишь истолкование явления ползучести в свете особенностей дефектов решетки.

§ 2. Неустановившаяся ползучесть

Первая часть кривой ползучести $\varepsilon(t)$, характеризующая убывающей скоростью деформации, может быть представлена в зависимости от времени следующим эмпирическим выражением:

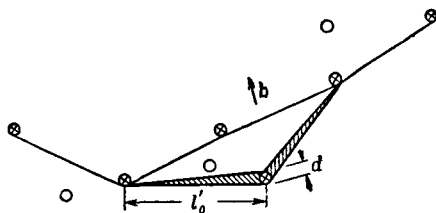
$$\dot{\varepsilon} = At^{-n}, \quad 0 < n < 2. \quad (12.1)$$

В частном случае, когда $n=1$, говорят о *логарифмической ползучести*, так как после интегрирования получаем $\varepsilon \sim \ln t$. В свое время для поликристаллических металлов и многих других материалов была найдена величина $n=2/3$ [1]; по имени ее исследователя эта специфическая зависимость получила название *андрадевской ползучести*. Коэффициент A в выражении (12.1) довольно неопределенным образом зависит от температуры и приложенного напряжения. Неустановившаяся ползучесть проявляется наиболее отчетливо в предварительно упрочненных поликристаллических образцах и в дисперсионно твердеющих сплавах, т. е. в тех случаях, когда дислокации встречают многочисленные препятствия. В качестве обзора по неустановившейся ползучести в гранецентрированных кубических металлах можно назвать, например, работу Бланка [2]. Очень подробное экспериментальное исследование основных закономерностей

¹) Укажем также на монографию Одингга и др. [37*].— Прим. ред.

стей ползучести в поликристаллических алюминии и меди было выполнено Вайэттом [34].

Ряд особенностей неуставившейся ползучести позволил трактовать ее как явление *истощения*. Мотт и Набарро [20] предположили, что неуставившаяся ползучесть обуславливается перемещением отрезков дислокаций под действием напряжения; эти отрезки удерживаются препятствиями, которые могут преодолеваются с помощью относительно небольших тепловых флуктуаций. Предполагается, что каждый отрезок становится активным только один раз; с течением времени количество отрезков, способных участвовать в данном процессе, истощается. Соответственно скорость



Ф и г. III. Схема движения дислокации в плоскости, пересекаемой другими дислокациями.

деформации падает. Коттрел [5] видоизменил эту теорию и приложил ее к результатам Вайэтта.

Чтобы учесть наблюдаемое на опыте увеличение плотности дислокаций в ходе неуставившейся ползучести и обнаруживающееся при этом известное деформационное упрочнение, необходимо заменить теорию истощения такой теорией, которая давала бы более полный анализ термически активированного движения дислокаций [19]. Допустим, что подвижность всех дислокаций ограничивается процессами пересечения дислокаций, образования перетяжек и пр., характеризующимися энергией активации, зависящей от напряжения:

$$U(\sigma) = U_0 - v\sigma \quad (12.2)$$

(ср. гл. 3, § 5, п. 3). Это согласуется с данными Вайэтта (см. ниже).

В обычных условиях ползучести термически активированное движение дислокаций дает следующую скорость ползучести:

$$\dot{\epsilon} = v_0 A b N \exp \left(- \frac{U}{kT} \right), \quad (12.3)$$

где N — число участвующих в процессе дислокационных отрезков, A — средняя величина площади, покрываемой ими при каждом скачке¹⁾, и v_0 — частота атомных колебаний.

Для объяснения зависимости скорости ползучести от времени обе величины N и U рассматриваются как функции времени. При этом учитывается не только возможность истощения количества участвующих в процессе отрезков (N постепенно убывает), но и одновременное увеличение концентрации дислокаций и рост деформационного упрочнения (в результате и N и U возрастают со временем). Это последнее предположение лучше согласуется с опытом. Чтобы проинтегрировать в конечном виде

¹⁾ Под скачком понимается преодоление препятствия (например, пересечение с другой дислокацией), после чего отрезок дислокации проходит площадь A , пока не задержится у следующего препятствия (см. фиг. III). — Прим. ред.

уравнение (12.3), Мотт допускает, что U линейно зависит от скорости деформации (это равносильно предположению, что внутреннее напряжение пропорционально деформации). Полагая вначале N постоянным, Мотт получает дифференциальное уравнение

$$\dot{\epsilon} = v_0 A b N \exp \left\{ -\frac{U(t=0)}{kT} \right\} \cdot \exp \left(-\frac{\alpha \epsilon}{kT} \right),$$

решение которого имеет вид

$$\epsilon = \frac{kT}{\alpha} \ln \left\{ \frac{v_0 A b N \alpha}{kT} t \exp \frac{U(t=0)}{kT} + 1 \right\}, \quad (12.4)$$

где α — коэффициент пропорциональности, имеющий размерность энергии. Таким образом, сделанные допущения действительно приводят к логарифмической зависимости от времени. Согласие с экспериментом получается, если в качестве *активационного объема* v взять величину порядка $10^{-19} \text{ см}^3 \approx (10^3 - 10^4) b^3$ — в полном соответствии с принятой моделью¹⁾.

Меньшие единицы значения показателя степени в выражении (12.1) могут быть получены формально в предположении, что N непрерывно растет с деформацией (U , как и прежде, пропорционально деформации). Такое постепенное увеличение плотности дислокаций постоянно наблюдается, и поэтому вполне естественно ожидать значений n меньше единицы, хотя данная теория и не отдает какого-либо предпочтения значению $n=2/3$ (андрадевская ползучесть). Анализ некоторых форм функции $U(\sigma, t)$ можно найти в работах Мотта и Вайэтта.

В своих наблюдениях неустановившейся ползучести деформированного алюминия Вайэтт нашел, что $n=1$ лишь при очень низких температурах (-196°C). При высоких температурах показатель степени становится равным $2/3$. Этот результат, имеющий общий характер, был впервые объяснен Моттом [19] в предположении, что одновременно с процессом ползучести имеет место возврат. Этот возврат, осуществляющийся путем переползания дислокаций, открывает возможность прочно закрепленным дислокациям выходить из скоплений или других устойчивых конфигураций (см. гл. 11) и также принять участие в процессе ползучести. В этом случае плотность дислокаций возрастает, тогда как при ползучести в условиях низких температур она остается более или менее постоянной. Чтобы получить теперь значение $n=2/3$, необходимо сделать одно фундаментальное допущение [19], а именно предположить, что локальные изменения внутреннего напряжения, обусловленные выходом дислокаций из скоплений, с равной вероятностью имеют тот или другой знак. Чтобы пояснить это, рассмотрим частный случай.

Пусть σ_1 есть локальное изменение внутреннего напряжения, вызванное выходом одной дислокации. Вообще говоря, величина $|\sigma_1|$ много меньше значения σ_a — изменения напряжения, необходимого для того, чтобы еще один дислокационный отрезок мог сделать «скачок». Если при этом знак σ_1 произволен, то число выходов дислокаций из скоплений, необходимых для возникновения скачка ползучести, равно по порядку вели-

¹⁾ Нетрудно показать (см., например, [38*], что $v = l' b d$, где l' — среднее расстояние между дислокациями «леса», препятствующими скольжению подвижных дислокаций, d — длина пути, на котором внешнее напряжение σ совершает работу при преодолении препятствия. Если пересекаются нерасщепленные дислокации, то $d \approx b$; если расщепленные, то $d \approx \eta$, где η — ширина дефекта упаковки. Полагая $d = b$, получаем $v = l' b^2$, т. е. $l' = 10^3 - 10^4$ межатомных расстояний, что соответствует вполне разумной плотности дислокаций «леса» $N = 10^8 - 10^{10}$. — Прим. ред.

чины $(\sigma_a/\sigma_1)^2$. В предположении линейной зависимости $\sigma(\epsilon)$ (имеющей место лишь для начальной ее части, которая и интересует нас в данном случае) величина σ_a оказывается пропорциональной деформации ползучести, а потому имеем формально

$$\dot{\epsilon} \sim \epsilon^{-2}, \quad (12.5)$$

или, что то же,

$$\dot{\epsilon} \sim t^{-2/3}. \quad (12.5a)$$

Таким образом, временной закон ползучести Андраде связан существенно со статистическим характером процесса освобождения дислокаций. Поскольку закон $t^{-2/3}$ имеет универсальное значение (он справедлив даже для некристаллических материалов), сделанные допущения представляются весьма правдоподобными, хотя детальный механизм явления, связанный с поведением дефектов, и отличается очень сильно для разных случаев и разных материалов. Мотт приложил данную теорию к металлам и сопоставил ее с данными Фелтхема [10] о зависимости андрадевской ползучести в стали от напряжения и температуры. Совпадение получилось хорошим, хотя и грубым. К аналогичным результатам пришел Кеннеди [13], собравший весьма обширные данные об андрадевской ползучести в неметаллических твердых телах.

Опыты Вайэтта с чистыми металлами в соответствии с допущением (12.2) убедительно говорят о линейной зависимости энергии активации от напряжения активации; вместе с тем наблюдения Девиса и Томпсона [7], относящиеся к дисперсионно твердеющим сплавам меди, указывают на зависимость типа $\sigma^{2/3}$. Другие авторы находят, что показатель степени n приблизительно равен отношению T/T_m , где T_m — абсолютная температура плавления. На этот вопрос удовлетворительного ответа пока еще не существует.

§ 3. Установившаяся ползучесть

Как мы уже отметили в предыдущем параграфе, процесс деформации и упрочнения и одновременно протекающий возврат приводят к степенной зависимости скорости ползучести от времени, причем показатель степени оказывается меньше единицы. Наиболее общее и характерное проявление ползучести, подробно изученное в связи с его большим техническим значением, — это установившаяся ползучесть, характеризующаяся наименьшим возможным значением показателя, а именно $n=0$; в этом случае $\dot{\epsilon} = \text{const}$, или

$$\epsilon = kt. \quad (12.6)$$

Обычно коэффициент пропорциональности k является экспоненциальной функцией температуры (включающей энергию активации) и лишь немногим слабее зависит от напряжения. На практике ползучесть этого рода имеет место в сильно нагруженных конструкциях при повышенных температурах.

Вполне естественно, что основное исходное допущение, принятое для объяснения установившейся ползучести, — это предположение о точном балансе деформационного упрочнения и возврата на данной стадии ползучести; эффект возрастания внутреннего напряжения компенсируется

термически активированным процессом прорыва дислокаций через барьеры.

Это предположение, выдвинутое впервые Ороаном [22] и развитое впоследствии Моттом [19], было разработано затем более детально количественно Уиртманом [30]. В качестве основного процесса, определяющего скорость установившейся ползучести, Уиртман рассматривает инициированное напряжением переползание дислокаций. Для его теории не существенно, какие именно препятствия преодолеваются с помощью переползания — барьеры Ломера — Коттрела перед фронтом дислокационных скоплений или тонкодисперсные частицы второй фазы. Коль скоро энергия активации переползания совпадает с энергией активации самодиффузии (в случае вакансионного механизма процесса), следует полагать, что и энергия активации установившейся ползучести, входящая в коэффициент k в выражении (12.6), должна быть равна энергии активации самодиффузии. Это было подтверждено многочисленными экспериментами на металлах [8, 9, 14, 26, 31], а также и на других типах кристаллов¹⁾. Литтон и др. [15] установили, что в монокристаллах алюминия ползучесть обуславливается по крайней мере тремя различными механизмами, имеющими разные энергии активации: это — переползание дислокаций (выше 600° K), поперечное скольжение (между комнатной температурой и 370° K) и преодоление торможения дислокаций силами Пайерлса (ниже 100° K).

Как это показано в предыдущей главе, более тщательный анализ требует учета зависимости энергии активации переползания от энергии дефектов упаковки (см. также [29]). В металле с высокой энергией дефектов упаковки термически равновесная концентрация дислокационных ступенек столь велика, что она не налагает ограничений на образование точечных дефектов. В металле с низкой энергией дефектов упаковки концентрация ступенек определяется не столько температурой, сколько геометрией деформации. В обоих случаях энергия активации переползания равна сумме энергий образования и миграции дефектов, т. е. энергии самодиффузии. Однако в промежуточном случае энергией образования ступенек и перетяжек пренебречь нельзя, и энергия переползания оказывается больше, чем энергия диффузии.

На основе подробного анализа атомного механизма переползания Уиртман нашел выражение для зависимости скорости ползучести от напряжения²⁾. Эта зависимость оказалась степенной; учитывая одновременно рассмотренную выше температурную зависимость, получаем для не слиш-

¹⁾ Опыты Журкова и др. [36*] показывают, что далеко не во всех случаях энергия активации ползучести совпадает с энергией активации самодиффузии, а некоторые из цитируемых здесь работ были выполнены в недостаточно широком интервале температуры и напряжений, так что результаты вызывают сомнения. С другой стороны, как указывает автор ниже и как подробно обсуждается в гл. 11 [см. (11.7)], энергия активации переползания не обязательно должна совпадать с энергией активации самодиффузии. Следует полагать, что в процессе ползучести действуют одновременно несколько механизмов и при изменении условий деформации (температура, напряжение) один лимитирующий механизм уступает место другому.

Влияние примесей на энергию активации ползучести исследовано в работах Павлова и др. [39*]. Некоторые теоретические соображения о влиянии адсорбированных на ступеньках примесных атомов на скорость переползания выдвинул Мотт [40*]. — *Прим. ред.*

²⁾ Следует отметить, что теория Уиртмана построена без учета расщепления дислокаций. Существенной особенностью модели Уиртмана является предположение о нилии скоплениях дислокаций. Вследствие этого скорость переползания дислокаций оказывается пропорциональной не σ , как в (12.9), а σ^2 (см. ниже). — *Прим. ред.*

ком больших напряжений

$$\dot{\varepsilon} = \text{const} \frac{\sigma^p}{kT} \exp\left(-\frac{U_s}{kT}\right). \quad (12.7)$$

Показатель степени p в зависимости от структуры материала принимает значения от 3 до 4. Действительно, такая степенная зависимость с показателем, близким к 4, наблюдалась для ряда металлов и неметаллов. Эта зависимость от напряжения частично определяется зависимостью скорости переползания от напряжения (σ^2), в другой же своей части она обусловливается влиянием величины напряжения на те состояния, которые должны преодолеть дислокации при переползании.

При очень высоких напряжениях (выше 10 кг/мм^2 для большей части металлов) скорость ползучести иногда начинает расти с напряжением приблизительно по экспоненте. Никакого теоретического объяснения это явление пока еще не имеет.

Интерпретация зависимости скорости ползучести от напряжения по Уиртману отличается от более ранней трактовки Коттрела и Эйткина [6], полагавших, что влияние величины напряжения сводится к зависимости энергии активации от напряжения. Тогда определяющим скорость ползучести процессом следовало бы считать не переползание дислокаций, а формирование перетяжек и ступенек и была бы справедлива схема, развитая в гл. 11, § 3. Однако при низком уровне напряжений экспоненциальной зависимости от напряжения не наблюдалось.

§ 4. Ползучесть в почти совершенных неметаллических кристаллах

В ряде ионных и гомеоплярных материалов наблюдается особого рода термически активированная деформация, обнаруживающая определенное сходство с высокотемпературной ползучестью в металлах. Однако эти неметаллы обычно хрупки при низких температурах и становятся пластичными лишь при нагревании. Примерами могут служить германий, кремний, InSb и ряд ионных кристаллов.

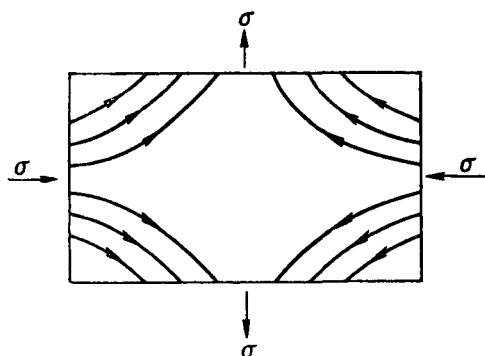
Особенности межатомных сил в гомеоплярных кристаллах обуславливают малую подвижность дислокаций. Другими словами, силы Пайерлса здесь велики и без помощи термической активации дислокации вообще не способны двигаться. Ползучесть в кристаллах этого типа представляет особый интерес, так как дает некоторые сведения о свойствах индивидуальных дислокаций; к данному вопросу мы вернемся в гл. 30, посвященной гомеоплярным кристаллам.

§ 5. Ползучесть по границам зерен и вакансионная ползучесть

В поликристаллических металлических образцах, нагруженных при высокой температуре, часто наблюдается явление скольжения по границам зерен. Возможно, что этот процесс является общим для всех поликристаллических материалов наряду с другими формами ползучести [17]. Подобное скольжение также представляет собой термически активированное явление. Мотт [18] предположил, что элементарный процесс состоит

в данном случае в разупорядочении («плавления») групп атомов на границе; тогда энергия активации есть скрытая теплота плавления такой группы. Подробнее об этом сказано в гл. 19 и в гл. 17, посвященной внутреннему трению. (См. также предыдущую главу и книгу Фриделя [11].) Уиртман [30] допускает, что в основе механизма скольжения по границам зерен лежит переползание дислокаций.

Вообще говоря, ползучесть может обуславливаться также происходящим в поле напряжений внутренним переносом вещества посредством *диффузии* точечных дефектов в одном или нескольких преимущественных направлениях [21]¹). На фиг. 65 изображен блок материала, находящийся под действием системы напряжений σ (эквивалентной касательному напряжению, действующему под углом 45° к краям блока). Если вакансии возникают вблизи растянутых краев (т. е. сверху и снизу), движутся к сжатым краям (правому и левому) и там поглощаются, то это равносильно



Ф и г. 65. Схема, иллюстрирующая процесс вакансионной ползучести.

переносу атомов в обратном направлении, указанном стрелками. Подобный перенос частично снимает напряжения; следовательно, такая система напряжений должна вызывать направленный поток вакансий, если имеются условия для достаточно легкого их возникновения и поглощения, т. е. лишь при очень высоких температурах. Для определения равновесной скорости ползучести Набарро рассуждает следующим образом. Возникновение вакансии в области, свободной от напряжений, требует энергии U_v . При наличии соответствующего напряжения, как это имеет место возле растянутых краев на фиг. 65, данная энергия уменьшается. Если площадь, на которой каждый атом подвергается действию напряжения σ , составляет a^2 , то работа, совершаемая этим напряжением при удалении атома, равна σa^3 и эффективное значение энергии образования вакансии становится равным $U_v - \sigma a^3$. Поэтому при постоянной температуре концентрация вакансий с растянутой стороны выше, чем со сжатой стороны; это различие характеризуется множителем

$$\exp\left(\frac{2\sigma a^3}{kT}\right).$$

Такое различие концентраций вызывает диффузионный поток, величина которого с хорошей степенью приближения (при $\sigma a^3 \ll kT$) дается выра-

¹) Впервые задачу о диффузии в поле напряжений («восходящая диффузия») рассмотрел Конобеевский [41*]. — Прим. ред.

жением

$$n = \beta \frac{D}{a^3 l} \frac{2\sigma a^3}{kT} \quad (\text{атомов на единицу площади в 1 сек}); \quad (12.8)$$

здесь l — размер блока, D — коэффициент самодиффузии, β — численный коэффициент.

Поскольку каждая перенесенная вакансия дает прирост деформации на величину a^3/l , скорость деформации будет равна

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \beta \frac{2\sigma a^3 D}{l^2 kT}. \quad (12.9)$$

Согласно вычислениям Херринга [12], постоянная β составляет около 12. Более точные расчеты приводят к величине, примерно в 10 раз большей, что находится в лучшем согласии с рядом наблюдений скорости ползучести при очень высоких температурах (в пределах нескольких градусов от температуры плавления). Как это следует из выражения (12.9), наибольший эффект будет наблюдаться для проволок с малым поперечным сечением, нагруженных вдоль оси. В данной теории допускается, что поверхности могут служить эффективными источниками и стоками вакансий. В реальных случаях значительно более эффективными источниками являются границы зерен и стенки полигонизации и в качестве параметра следует брать диаметр зерен (или блоков). По-видимому, это подтверждается в работах Булаже и др. [3] по внутреннему трению. При обычных условиях вакансионная ползучесть, очевидно, менее существенна, чем другие виды ползучести; можно считать, что она определяет верхний предел сопротивления металла ползучести в отсутствие других дефектов¹⁾. По всей вероятности, вакансионная ползучесть играет важную роль при деформации неметаллических кристаллов и при спекании. Чжан [4] исследовал ползучесть и изменение упругих постоянных в Al_2O_3 ; его данные согласуются с формулой Херринга — Набарро.

Рентгеновские и микроскопические методы показывают, что в ходе ползучести структура металла меняется, и не только за счет скольжения зерен друг по другу: в процессе андрадевской ползучести и установившейся высокотемпературной ползучести обнаруживается полигонизация, сопровождающая возврат. Одним из наиболее заметных явлений, упоминавшихся уже в гл. 11, § 3, оказывается при этом формирование субграниц, приводящее к появлению так называемых *ячеек* [33]. Хороший обзор по данному вопросу составила Вейль [32]. Структура полос скольжения в металле, подвергавшемся испытанию на ползучесть, значительно менее ясна, чем при деформации металла выше предела текучести. На ранних стадиях иногда наблюдаются очень тонкие линии скольжения [17], которые на более поздних стадиях уступают место большим и неправильным полосам. Вообще неоднородность деформации нарастает в ходе ползучести

¹⁾ Нетрудно показать [42*], что, если в кристалле имеется хотя бы несколько дислокаций, могущих служить стоками для вакансий, они обеспечивают такую же скорость ползучести, как термически равновесные вакансии. Следовательно, наблюдать чисто «бездислокационную» ползучесть можно только в особых условиях (в бездислокационных кристаллах). «Доказательство» бездислокационной ползучести в работе Пинеса и Сивогуб [43*] основано на недоразумении, поскольку удлинение образца при ползучести объясняется диффузионным наращиванием внутри образца новых атомных плоскостей [44*], но край такой плоскости есть не что иное, как дислокация, которая перемещается путем переползания. Задачу о вакансионной ползучести в поликристаллическом агрегате с учетом условий сплошности на границах зерен недавно рассмотрел Лифшиц [45*]. — *Прим. ред.*

и приводит, по-видимому, к явлению ускоренной ползучести, до сих пор не получившему еще удовлетворительного описания.

Довольно обстоятельные микроскопические и рентгеновские исследования изменений структуры алюминия в процессе ползучести опубликовал Вийон [35]; Таманкар и др. [28] изучили феноменологические особенности и структурные эффекты, имеющие место при ползучести в ферритном железе и нержавеющей стали. Между двумя последними системами было отмечено важное различие: если аустенитная сталь обнаруживает слабую полигонизацию и сильное скольжение по границам зерен, то железо полигонизируется быстро, причем одновременно имеет место *миграция* границ зерен (см. гл. 11, § 4)¹⁾.

¹⁾ Укажем на советские исследования [46*, 47*] роли границ зерен при ползучести.— *Прим. ред.*

Глава 13

ОСОБЫЕ СЛУЧАИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛОВ

§ 1. Эффект Баушингера

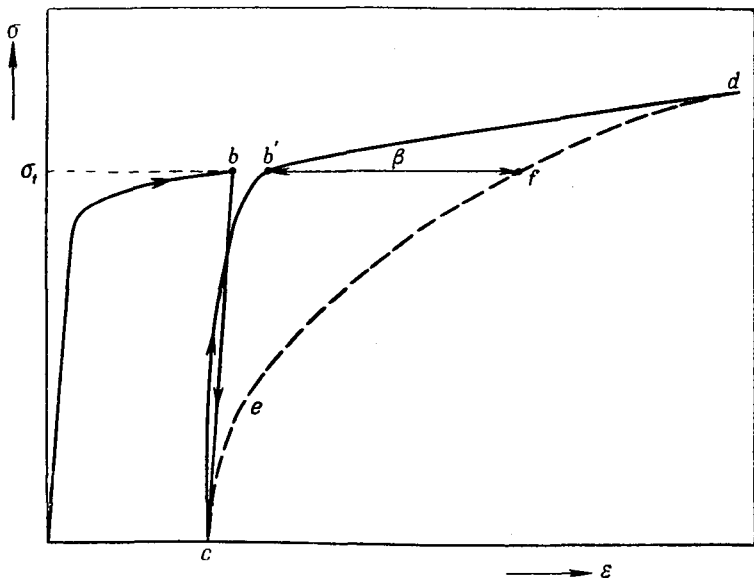
Эффектом Баушингера называют определенного рода зависимость напряжения пластического течения и скорости деформационного упрочнения от характера предшествующей деформации: в ходе пластической деформации напряжение, способное вызвать течение в *обратном* направлении (например, сжатие), оказывается меньше, чем то, которое необходимо для продолжения деформации в *исходном* направлении (для растяжения); это явление первоначально было обнаружено в поликристаллах, но впоследствии наблюдалось и в монокристаллах. Скорость упрочнения в течение некоторого времени после изменения знака напряжения оказывается увеличенной. Мазинг и Маукш [26] попытались связать этот эффект с напряжениями внутри зерен — так называемыми напряжениями Хейна¹⁾, возникающими в ходе испытания в поликристаллическом материале в результате различной деформации в соседних зернах, обусловленной их анизотропией. Вулли [42] заново провел расчет величины напряжений Хейна для реальных случаев и нашел, что они слишком малы для объяснения наблюдаемых эффектов. Закс и Шожи [33] впервые доказали наличие эффекта Баушингера также и в монокристаллах (α -латуни); после этого упомянутое объяснение не могло уже считаться удовлетворительным. Эффект Баушингера был обнаружен в монокристаллах железа, цинка, кадмия и алюминия и во многих поликристаллических металлах. В качестве примера на фиг. 66 приведены данные для растяжения и сжатия монокристалла чистого алюминия [8]. После растяжения до точки *b* нагрузка была снята (точка *c*). Если к образцу снова прикладывается растягивающее напряжение, то напряжение пластического течения следует сплошной кривой *cb'd*: пластическое течение возобновляется в точке *b'*, лишь немного отличающейся от *b* (за счет упругой деформации), а далее кривая образует точное продолжение (*b'd*) начальной ее части. Но если при повторном нагружении производится сжатие, то пластическое течение начинается уже в точке *e*; соответствующая кривая течения (пунктирная линия) показывает больший коэффициент упрочнения. Таким образом, критическое значение напряжения течения при сжатии оказывается сильно сниженным; при достижении напряжения σ_1 , соответствовавшего в ходе растяжения точке *b*, сжатие доходит уже до точки *f*. Бакли и Энтвисл вводят количественное понятие баушингеровской деформации и определяют

¹⁾ В русской терминологии они называются напряжениями второго рода.—
Прим. ред.

ее как разность между деформациями растяжения и сжатия при уровне напряжения σ_i . Эту величину, обозначенную на диаграмме через β , они принимают за меру эффекта Баушингера. Результаты можно суммировать следующим образом.

1. Баушингеровская деформация в поликристаллическом алюминии нарастает приблизительно пропорционально предшествующему уровню напряжения σ_i .

2. В монокристаллах баушингеровская деформация однозначно определяется общей величиной упрочнения, достигнутого в процессе предварительного нагружения. Если предварительное нагружение дается



Ф и г. 66. Эффект Баушингера при одноосной деформации монокристалла алюминия (Бакли и Энтвисл [8]).

Растягиваемый образец нагружается до точки b , затем нагрузка снимается (точка c). При повторном нагружении в том же направлении (растяжении) напряжение меняется по кривой $cb'd$ (сплошная линия); напряжение пластического течения в точках b' и b практически одинаково. Если же повторное нагружение производится в противоположном направлении (сжатие), то пластическое течение начинается уже в точке e , и кривой течения будет пунктирная линия $cefd$. Таким образом, напряжение пластического течения падает, но коэффициент упрочнения временно возрастает. Напряжения и деформации растяжения и сжатия отложены в одном и том же направлении.

в области легкого скольжения, то баушингеровские деформации относительно велики и пропорциональны величине упрочнения; нагружение на стадии II кривой деформации (см. гл. 8) вызывает значительно меньшую баушингеровскую деформацию (фиг. 67).

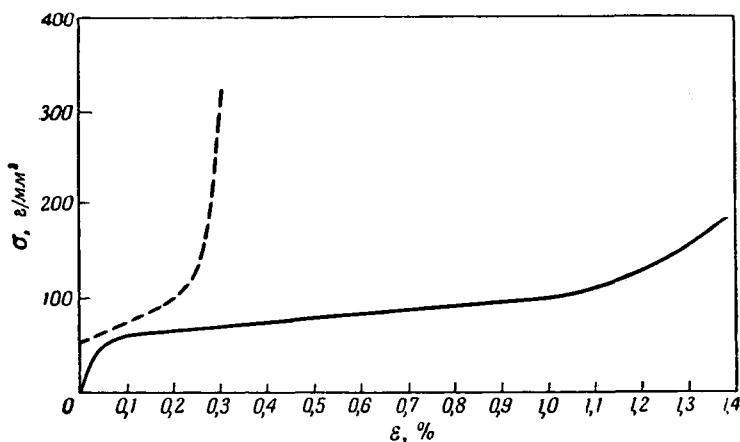
3. Полировка поверхности после предварительного нагружения не влияет на величину баушингеровской деформации; эффект Баушингера не связан с формированием следов скольжения на поверхности кристаллов. При повторном нагружении новые линии скольжения появляются лишь тогда, когда приблизительно достигается уровень напряжения σ_i , и эти линии не отличаются от тех, которые появились бы при продолжении нагружения в первоначальном направлении.

4. Максимальная величина баушингеровской деформации составляет около 0,1 максимального значения деформации при первом нагружении;

баушингеровская деформация довольно устойчива относительно термической обработки.

Другие авторы наблюдали более или менее сходную картину (см., например, [39]), и мы не будем здесь более вдаваться в подробности. Обзор соответствующих данных можно найти в работе Томпсона и Уодсворта [40].

Вся совокупность результатов названных авторов, а также данных, имеющихся в других работах, однозначно показывает, что процесс, обуславливающий эффект Баушингера, состоит в *обратном движении* дислокаций, порожденных источниками Франка — Рида при первом нагружении.



Ф и г. 67. Деформация сдвига (сплошная кривая) и баушингеровская деформация (пунктирная кривая) в монокристаллах алюминия в зависимости от величины растягивающего напряжения (Бакли и Энтвисл [8]).

В области легкого скольжения, которая простирается до напряжения порядка 100 г/мм^2 (1-процентная деформация сдвига), обе эти деформации приблизительно пропорциональны напряжению пластического течения (а следовательно, и величине упрочнения).

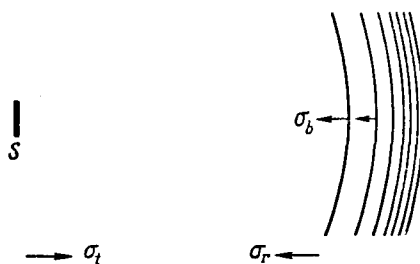
Область легкого скольжения характеризуется испусканием постепенно увеличивающегося числа дислокационных петель, которые проходят большие расстояния, пока не остановятся в каком-либо месте. Возникающая при этом конфигурация обладает известной стабильностью, поскольку после разгрузки и повторного нагружения не наблюдается большой разницы в сопротивлении деформированию (см. ниже). Однако при изменении знака напряжения некоторое перераспределение дислокаций оказывается возможным, и в результате появляется дополнительная деформация в обратном направлении, т. е. баушингеровская деформация. С началом скольжения во второй системе вновь образующиеся петли практически сразу же после их возникновения становятся малоподвижными вследствие появления барьеров Ломера — Коттрела и пр., и баушингеровская деформация перестает заметно нарастать.

Не совсем ясно, почему при снятии нагрузки обнаруживается стабилизация и почему в области легкого скольжения эффект Баушингера относительно столь мал, поскольку априори отнюдь не очевидно, почему порожденные источником дислокации не могут почти целиком возвратиться к своему источнику при изменении знака напряжения. Возможно, что уже на ранних этапах деформации имеет место образование барьеров Ломера —

Коттрела позади петель, вызываемое случайной активацией дислокаций в других системах скольжения¹⁾.

Эдвардс и Уошберн [14] исследовали эффект Баушингера в гексагональных монокристаллах цинка в условиях сдвиговой деформации при -196°C . И в этом случае наблюдались большие баушингеровские деформации, подобные приведенным на фиг. 66. Это вполне естественно, если учесть преобладающую роль легкого скольжения в таких кристаллах. Оказалось, что в широком интервале значений баушингеровская деформация нарастает практически пропорционально величине удельного скольжения в кристалле; это хорошо согласуется с развитыми здесь представлениями.

После снятия напряжения σ_i дислокационные петли, порожденные ранее источником Франка — Рида, подвергаются действию направленного



Фиг. 68. Напряжения, действующие на дислокационные петли, испущенные источником Франка — Рида S , после приложения вместо исходного напряжения σ_i направленного ему навстречу напряжения σ_r .

направлении начинается при достижении σ_r значения, отвечающего условию

$$\sigma_r + \sigma_b \approx \sigma_i. \quad (13.1)$$

В таком случае баушингеровская деформация, вносимая этими петлями, в первом приближении дается соотношением

$$\Delta \varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \sigma} \right)_{\sigma_i} \sigma_b = \frac{1}{h} \sigma_b, \quad (13.2)$$

где h — коэффициент упрочнения при уровне напряжения σ_i . Пусть $N(\sigma_b) d\sigma_b$ — функция распределения дислокационных отрезков по напряжению, т. е. число отрезков, испытывающих встречное напряжение в интервале от σ_b до $\sigma_b + d\sigma_b$; тогда общая баушингеровская деформация составляет

$$\Delta \varepsilon_B = \frac{1}{h} \int N(\sigma_b) \sigma_b d\sigma_b. \quad (13.3)$$

¹⁾ Некоторые соображения по этому вопросу приведены в статье Мотта в сборнике [43*]. Позже Мотт [44*] обратил внимание на возможную роль ступенек в закреплении винтовых дислокаций. Дело в том, что при изменении направления движения дислокации ступеньки, которые ранее генерировали межузельные атомы и представляли основное препятствие движению, начинают испускать вакансии, и наоборот. Поскольку при заданном направлении движения равновесные концентрации разноименных ступенек не равны, для движения дислокации в противоположном направлении требуется иное, но, во всяком случае, конечное напряжение. — *Прим. ред.*

Полагая, что σ не зависит от деформации, находим, что в области легкого скольжения баушингеровская деформация пропорциональна обратной величине коэффициента упрочнения и суммарной длине дислокаций в материале.

В области легкого скольжения величина h мала, и поэтому наблюдаются значительные деформации $\Delta\epsilon_B$; с ростом плотности дислокаций значения $\Delta\epsilon_B$ возрастают (приблизительно пропорционально деформации). На стадии II кривой деформации величина $1/h$ становится меньше и вновь образующиеся дислокации лишь незначительно увеличивают эффект Баушингера.

Имеются данные о том, что наличие примесей в гранецентрированных кубических кристаллах ведет к увеличению коэффициента пропорциональности между баушингеровской деформацией и общей величиной упрочнения, достигнутого при предварительном нагружении. Это можно объяснить, допуская возникновение большего числа мелких скоплений, которые легче поддаются разрядке при изменении знака напряжения. По этой же причине происходит расширение области легкого скольжения в таких материалах.

1. «Эффект Хаазена—Келли»

К эффекту Баушингера тесно примыкает еще одно явление (в той мере, в которой оба они обуславливаются стабилизацией дислокационной конфигурации при снятии нагрузки), а именно появление в ряде металлов небольшого *кажущегося предела текучести* при повторном нагружении в том же направлении. Напряжение пластического течения сразу же после повторного нагружения иногда оказывается несколько выше, чем непосредственно перед этим; при дальнейшем деформировании напряжения постепенно уменьшается до своего «нормального» уровня. Всестороннее исследование этого явления было проведено Хаазеном и Келли [20]. Оно было обнаружено в монокристаллах алюминия, никеля и меди; оказалось, что разность между наблюдаемым значением «предела текучести» при повторном нагружении и напряжением, отвечающим непрерывному продолжению кривой деформации, пропорциональна той величине напряжения, на которую производится разгрузка.

§ 2. Влияние размеров и поверхности

Влияние *поверхности* металлического монокристалла или поликристаллического агрегата на пластические свойства интенсивно изучается уже в течение значительного времени. Результаты этих работ еще не вполне ясны, и законченная теория поверхностных эффектов пока еще не создана. Этому чрезвычайно интересному кругу вопросов посвящают специальные разделы в своих обзорных работах Андраде [1] и Хаазен и Лейбфрид [19]. Мы не будем повторять здесь названные статьи и ограничимся лишь упоминанием нескольких наиболее важных положений (в соответствии с работой [19]).

Критическое скалывающее напряжение и скорость деформационного упрочнения металлических кристаллов зависят от диаметра образца; в цинке обе эти величины начинают возрастать, когда диаметр становится меньше нескольких десятых миллиметра. Выбор системы скольжения в этом металле зависит от ее ориентации относительно наименьшего размера образца [17]. Пока имеются лишь попытки теоретического объяснения этого явления.

Андраде и его сотрудники уже давно обратили внимание на большое влияние, оказываемое на механические свойства металла *окисными пленками* и специально нанесенными на его поверхность *тонкими слоями* другого материала. Такие пленки вызывают весьма значительное увеличение критического скалывающего напряжения, а их удаление перед испытанием или в ходе испытания (путем полировки или травления) приводит обычно к сильному возрастанию деформации. Было показано, что именно с этим явлением связан известный «аномальный» эффект последствия в подвергаемых кручению и травлению цинковых проволоках [2]. Не вызывает сомнения, что при объяснении влияния окисных пленок и др. следует исходить из учета тех препятствий, которые встречают дислокации при своем выходе. Дислокационные скопления формируются при этом непосредственно под поверхностью, вызывая дополнительное деформационное упрочнение; при удалении поверхностного слоя они приводят к появлению избыточной спонтанной деформации. Влияние точечных дефектов на поверхностные явления этого рода рассмотрели Уильямс и Хейфилд [41].

Ребиндер и др. [31] обнаружили, что скорость ползучести олова и других металлов увеличивается при погружении образцов в растворы некоторых органических веществ¹⁾. При объяснении *эффекта Ребиндера* также следует исходить из представлений о поверхностном барьере, который встречают дислокации при своем выходе, однако в данном случае происходит *уменьшение* этого барьера за счет снижения поверхностного натяжения металла на границе с окружающей его поверхностно-активной средой²⁾. На электролитически полированных проволоках подобного эффекта не наблюдалось.

§ 3. Пластическая деформация в поликристаллических металлах

1. Математическая теория

Скольжение в данной системе начинается тогда, когда касательная компонента приложенного напряжения в направлении вектора Бюргерса достигает определенной критической величины — критического скалывающего напряжения. Если приложенное напряжение при одноосном растяжении равно σ , то эта компонента скалывающего напряжения определяется выражением

$$\tau = \sigma \sin \zeta \cos \lambda, \quad (13.4)$$

где ζ — угол между осью растяжения и нормалью к плоскости скольжения, а λ — угол между осью растяжения и направлением скольжения (вектором Бюргерса). В поликристалле *фактор ориентации* $\sin \zeta \cos \lambda$ меняется от зерна к зерну, и, для того чтобы найти в общем виде соотношение между напряжением и деформацией в поликристалле, необходимо произвести усреднение кривых деформации монокристаллов по ориентациям. Задача усложняется еще тем, что в каждом зерне одновременно действует несколько систем скольжения с разными факторами ориентации.

¹⁾ Соответствующие экспериментальные данные и их теоретический анализ подробно изложены в монографиях Ребиндера и др. [45*, 46*].— *Прим. ред.*

²⁾ Впервые объяснение адсорбционного эффекта облегчения деформации в связи с уменьшением поверхностного барьера, препятствующего выходу дислокаций, было дано Щукиным и Ребиндером в работах [47*, 48*].— *Прим. ред.*

Это совершенно неизбежное обстоятельство, так как для сохранения связи между зернами и предотвращения появления полостей на их границах требуется, чтобы в каждом зерне действовало, вообще говоря, более одной независимой системы скольжения. Деформация наиболее общего вида может быть получена с помощью пяти независимых систем скольжения [27, 37]. Это соответствует шести компонентам тензора деформаций, а уменьшение числа независимых величин до пяти связано с условием постоянства объема.

В действительности часто бывает достаточно менее пяти систем скольжения, поскольку общая деформация частично реализуется путем *скольжения по границам зерен* и посредством *механического двойникования*. Впрочем, мы не будем рассматривать здесь особые возможные случаи этого рода; они играют очень важную роль в металлах с малым числом систем скольжения, например в гексагональных металлах.

Тейлор [37] рассмотрел задачу усреднения, исходя из предположения о том, что выбор возможных систем скольжения в каждом зерне определяется минимумом общей величины рассеянной при деформации энергии

$$\sum_{i=1}^n \tau_i d\gamma_i;$$

здесь τ_i и γ_i обозначают соответственно скалывающее напряжение и деформацию сдвига в i -й системе. Если дополнительно предположить, что значение τ во всех системах одинаково и равно приведенному значению критического скалывающего напряжения, необходимого для начала работы источников Франка — Риды с некоторой средней длиной, то это условие сводится к условию $\sum |d\gamma_i| = \text{minimum}$. Формальное обоснование справедливости такого предположения было дано Бишопом и Хиллом [6]. Далее, должны быть удовлетворены условия непрерывности напряжения и деформации на границах между зернами, образующие чрезвычайно сложную систему уравнений. Они могут быть решены лишь приближенными методами; в качестве верхнего предела $\bar{m}$ для отношения напряжения пластического течения поликристалла к величине приведенного критического скалывающего напряжения в каждой системе скольжения Тейлор получил значение $\bar{m}=3,06$; в математической записи этому отвечает усредненное значение параметра $m=(\sin \zeta \cos \lambda)^{-1}$ (в гранецентрированных кубических кристаллах эта величина меняется от 2 до 3,7).

Еще раньше Закс [32] показал, что в предположении независимости деформации соседних зерен получается $\bar{m}=2,238$ (среднее взвешенное для значений m во всех 12 системах в одном зерне). Однако этот случай относится скорее не к поликристаллу, а к нагруженному в произвольном направлении монокристаллу. Тем не менее значение 2,238 можно рассматривать как нижний предел значения $\bar{m}$ для поликристаллов. Бишоп и Хилл [6] заново рассмотрели задачу Тейлора и пришли к тем же результатам. Они установили, что основные условия, при которых справедлива аппроксимация Тейлора, состоят в следующем:

- 1) Деформация сводится только к скольжению.
- 2) Критическое скалывающее напряжение и скорость деформационного упрочнения одинаковы для всех действующих систем скольжения; последняя остается неизменной в ходе деформации.
- 3) Условие минимума суммы сдвигов не является обязательным; оно вытекает из двух допущений относительно отсутствия корреляции между деформацией, упрочнением и ориентацией отдельных зерен в поликристалле.

При этих условиях среднее значение $\bar{m}$ не должно зависеть от величины деформации.

Теперь возникает вопрос: какую именно кривую упрочнения монокристалла следует принять за исходную при построении кривой упрочнения для поликристалла, поскольку, как мы видели в гл. 6, характер кривой деформации монокристалла очень сильно зависит от его ориентации. В качестве такой исходной кривой Тейлор принял кривую деформации кристалла, нагружаемого вдоль оси, проходящей через середину стереографического треугольника. Кокс [24] считает более обоснованным воспользоваться кривой деформации кристалла, нагружаемого вдоль направления $\langle 100 \rangle$ или $\langle 111 \rangle$, так как в этом случае имеет место скольжение в нескольких системах, тогда как ориентация, избранная Тейлором, дает скольжение только в одной системе (а для поликристаллов характерно скольжение именно в нескольких системах).

Все экспериментальные данные о средней величине фактора ориентации связаны с сопоставлением кривых деформации моно- и поликристаллического материала. Пусть зависимость между скалывающим напряжением и деформацией сдвига в данной системе скольжения определяется соотношением

$$\tau = f(\gamma). \quad (13.5)$$

Тогда в случае полностью беспорядочного распределения кристаллов в поликристаллическом агрегате и при условии, что оно *остается* полностью беспорядочным в ходе деформации (отсутствие текстуры), растягивающее напряжение будет равно $\sigma = \bar{m}\tau$, а относительное удлинение

$$e = \frac{1}{\bar{m}} \gamma.$$

Таким образом, соотношение

$$\sigma = \bar{m}f(\bar{m}e) \quad (13.6)$$

определяет зависимость между удлинением поликристалла и растягивающим напряжением. Такого рода сопоставление, сделанное для алюминия, привело Тейлора и Куинни [38] к значению $\bar{m}=3,1$. Кокс обобщил эти расчеты, учитывая, что кривая деформации включает три стадии, и подтвердил справедливость соотношения (13.6), особенно для стадии II; при этом снова оказалось, что величина $\bar{m}$ близка к 3,1.

Итак, кривая деформации поликристаллов хорошо согласуется с кривой, получаемой из соотношения Тейлора (13.6), если положить $\bar{m}$ приблизительно равным 3,1. Бишоп и Хилл вывели также теоретические соотношения, связывающие напряжение и деформацию при других видах деформации, отличных от простого растяжения. Они показали, что теория Тейлора остается справедливой даже в тех случаях, когда имеет место неоднородная деформация. Однако некоторые другие выводы теории Тейлора не нашли подтверждения, в частности предсказываемое ею возникновение определенной текстуры деформации. Вероятно, здесь играют определяющую роль другие виды деформации (см. гл. 20).

Задача усреднения для поликристаллического агрегата возникает и во многих других случаях, например при расчете упругих постоянных поликристалла и т. п. Обсуждение частных особенностей тех или иных методов усреднения увело бы нас слишком далеко. Полуэмпирическое

приближение для вычисления средних значений упругих постоянных поликристаллических металлов дано Смитом и ван Бюреном [34]; точное решение задачи опубликовано Крёнером [25].

2. Физическая природа деформации поликристаллов

С физической точки зрения пластическая деформация поликристаллов отличается от деформации монокристаллов в нескольких отношениях. Боас и Огилви [7] и Кокс [24] провели микроскопические исследования пластически деформированных образцов алюминия высокой чистоты и а-латуни. Наблюдаемые картины следов скольжения показали, что зерна, полностью окруженные другими зернами, при растяжении образцов деформируются неоднородно. В пределах данного зерна действующие системы скольжения и плотность линий скольжения меняются от одного участка к другому, причем вблизи границ плотность линий скольжения оказывается наибольшей. В отдельных случаях линии скольжения распространяются из одного зерна в другое (разумеется, изменяя свое направление; см. гл. 6). Картины по обе стороны от границы часто обнаруживают большое сходство (фото 23). Для латуни максимальное число независимых систем линий скольжения оказалось равным шести; для алюминия это число составляло в среднем три, но иногда увеличивалось до пяти. Поскольку при октаэдрическом скольжении в гранецентрированных кубических кристаллах могут наблюдаться на поверхности лишь четыре системы линий, в последнем случае должно было иметь место и неоктаэдрическое скольжение. Действительно, неоктаэдрическое скольжение в алюминии не представляется чем-то необыкновенным: в одной из последних работ Хартман и Махераух [23] нашли, что не менее 40% линий скольжения принадлежат неоктаэдрическим системам.

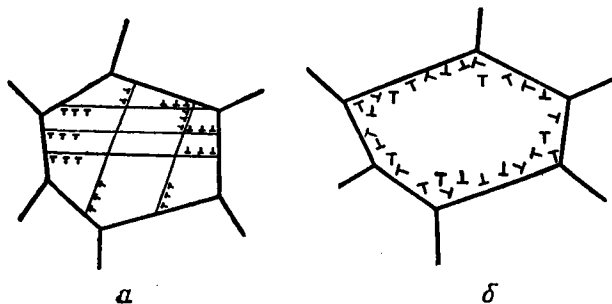
Другое хорошо известное явление, особенно отчетливо обнаруживающееся в поликристаллах, — это распространение полос Людерса — Чернова (см. гл. 9). Независимо от блокирования дислокаций примесями, вызывающими появление порога текучести, это явление можно объяснить тем сопротивлением, которое оказывают движению дислокаций границы зерен. Петли от действующего источника распространяются лишь до ближайшей границы зерна; здесь они, как правило, останавливаются и образуют скопления (ср. [16]). Эти скопления вызывают большие напряжения в соседнем зерне и приводят в действие имеющиеся там источники, возможно с помощью термической активации. Таким образом, деформация распространяется от зерна к зерну отдельными скачками, т. е. с конечной скоростью. Эти представления вполне согласуются с макроскопической теорией распространения полос Людерса — Чернова, предложенной Хартом [22].

Построение дислокационной теории деформационного упрочнения в поликристаллах сводится к переводу математических условий непрерывности компонент тензоров напряжения и деформации на границах зерен на язык дислокационных конфигураций¹⁾. Фридель [16] рассматривает два этапа деформации. Первый этап — *упрочнение внутри зерна* — можно непосредственно сопоставлять со стадией II кривой деформации монокристаллов. Деформационное упрочнение в большой степени определяется взаимодействием дислокаций в пределах одного зерна. В данном случае такое взаимодействие особенно эффективно, поскольку скопления

¹⁾ Строгую формулировку этой задачи дал недавно Крёнер [49*]. — *Прим. ред.*

образуются перед границами зерен, служащими в качестве барьеров. При этом оказывается приложимой первоначальная теория упрочнения Мотта (подробности см. в оригинальных работах [28, 29]) и кривая деформации должна быть *параболой*. Как показывают наблюдения, в действительности эта кривая имеет форму, промежуточную между линейной (стадия II) и параболической. Данный, первый этап деформации характеризуется длинными прямыми линиями скольжения, целиком пересекающими зерна (фиг. 69, а).

В металлах с достаточным числом возможных систем скольжения упоминавшаяся выше *активация* скольжения в других системах в соседних зернах постепенно приводит к такому распространению дислокаций в поликристалле, когда поля напряжений многочисленных дислокаций, находящихся по обе стороны от границы, практически уравниваются.



Ф и г. 69. Схематическое изображение распределения дислокаций в процессе упрочнения внутри зерен (а) и по границам зерен (б) (Фридель [16]).

На этом втором этапе деформации, называемом *упрочнением по границам зерен*, действие скоплений исчезает (фиг. 69, б) и скорость упрочнения уменьшается. Действительно, подобные кривые деформации с начальным параболическим участком с сильным упрочнением и последующим менее крутым участком наблюдали Крюссар и др. [11—13]. Переход от одного этапа к другому сопровождается появлением многочисленных линий вторичного скольжения в зонах границ.

В кристаллах с малым числом систем скольжения описанный процесс «разупрочнения» невозможен, и область нормальной пластической деформации заметно сокращается вследствие чрезвычайно сильного упрочнения внутри зерен. Сюда относятся гексагональные металлы, например цинк: в поликристаллическом состоянии он способен к пластической деформации лишь при повышенных температурах (выше комнатной). При низких температурах цинк фактически хрупок; деформация при этом возможна лишь с участием двойникования.

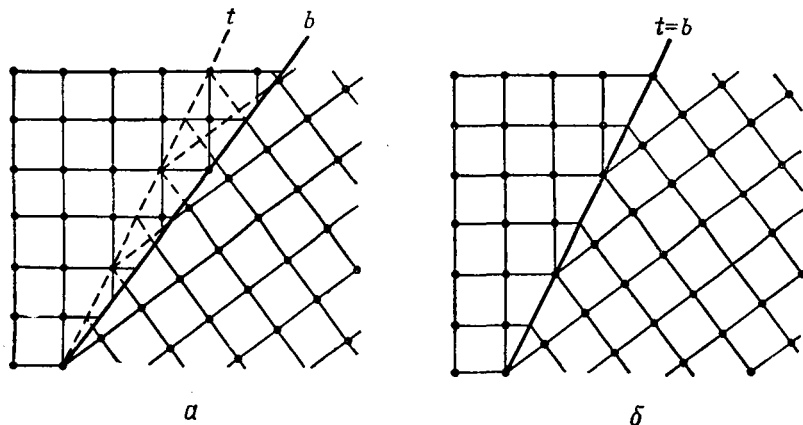
§ 4. Деформация посредством механического двойникования

Как было отмечено в первой части книги, кристаллы могут давать остаточную деформацию посредством *механического двойникования*; дислокационный механизм при этом иной, чем при скольжении.

Двойник в кристалле представляет собой нарушение, которое может быть получено взаимным зеркальным отражением двух частей решетки,

расположенных по обе стороны от некоторой граничной плоскости (*границы двойника*), относительно заданной плоскости трансляции (*плоскости двойникования*), как это показано на фиг. 70. Кристаллографическая структура, возникающая при отражении, точно совпадает с исходной структурой, что является необходимым следствием зеркального отражения; если это не выполняется, а имеет место некоторая трансформация решетки путем однородного сдвига, но без отражения, то говорят о *мартенситном превращении* (см. гл. 21).

Двойник можно получить путем трансляции одной части кристалла относительно другой в направлении, параллельном плоскости двойникования; при этом величина смещения должна возрастать пропорционально



Фиг. 70. Двойник в квадратной решетке.

Граница b в случае a является некогерентной, а в случае b — когерентной двойниковой границей. В обоих случаях плоскостью трансляции t служит плоскость (112) .

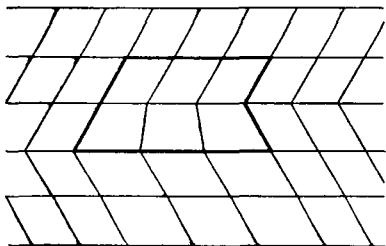
удалению от этой плоскости (однородный сдвиг). Величину смещения, приходящуюся на одно межплоскостное расстояние, называют вектором двойникования. Плоскостью двойникования может служить такая кристаллографическая плоскость (с малыми индексами), которая является плоскостью симметрии одной двойниковой конфигурации относительно другой; в этом случае говорят о двойнике первого рода (фиг. 70). Если же плоскостью трансляции служит некоторая более произвольная (но вполне определенная) плоскость, то имеет место двойник второго рода. Понятие *порядка* двойника означает число зеркальных отражений, необходимых для получения этого двойника¹⁾. Мы ограничимся рассмотрением двойников первого порядка.

Граница двойника не обязательно является плоскостью двойникования; более того, она может не быть даже кристаллографической плоскостью. Если границей двойника служит кристаллографическая плоскость, являющаяся плоскостью двойникования, то ее называют *когерентной* двойниковой границей (фиг. 70, б). Этот случай часто встречается на практике, поскольку именно такие границы обладают наименьшей величиной поверхностной энергии (плоскости решетки хорошо сопрягаются во всех точках по обе стороны от границы).

Граница двойника (в дальнейшем для простоты мы будем говорить лишь о когерентных границах) может и не совпадать всюду с одной и той

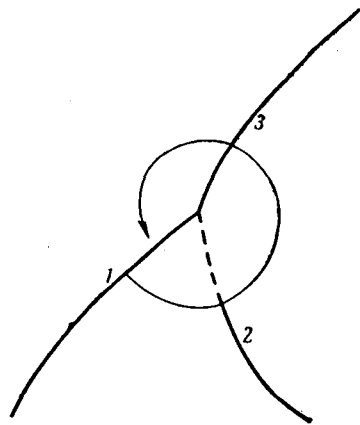
¹⁾ Более четкую классификацию двойников см. в книге Классен-Неклюдовой [50*], стр. 17.— *Прим. ред.*

же плоскостью решетки. Она может переходить из данной плоскости в соседнюю. В этом случае плоскость трансляции оказывается ограниченной *двойнивающей дислокацией* (фиг. 71). Исходя из соблюдения определенных геометрических соотношений между вектором Бюргерса этой дислокации и примитивными векторами решетки, нетрудно показать, что двойнивающая дислокация этого рода является *частичной дислокацией* (при двойниковании трансляция всегда меньше, чем при скольжении).



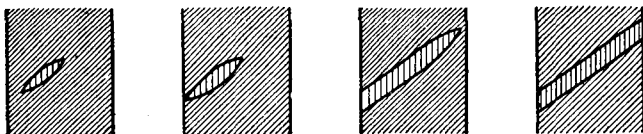
Ф и г. 71. Структура двойнивающей дислокации (Фридель [16]).

Если схему фиг. 71 рассматривать применительно к границентрированной кубической решетке, то изображенная двойнивающая дислокация является *частичной дислокацией Шокли* (см. гл. 3: двойникование заменяет кубическую упаковку гексагональной в пределах двух октаэдрических плоскостей). В соответствии с этим двойник в г.ц.к. структуре можно рассматривать как непрерывную последовательность дефектов упаковки определенного рода в соседних плоскостях решетки. Неудивительно поэтому, что рост двойника в решетке непосредственно связан с движением частичных дислокаций [10]. Чтобы выяснить процесс двойникования в плоскости октаэдра в г. ц. к. кристаллах, рассмотрим свойства *частичной дислокации Шокли*. Пусть дефект упаковки Шокли ограничен в каком-либо месте *частичной дислокацией* с вектором Бюргерса b (фиг. 72). Если *частичная дислокация 1* оканчивается в узле, к которому сходятся две другие дислокации (*2 и 3*), то геометрическая сумма векторов Бюргерса этих трех дислокаций должна равняться нулю. В общем случае каждая из дислокаций *2 и 3* имеет составляющую вектора Бюргерса, перпендикулярную к плоскости дефекта упаковки (разумеется, знаки этих компонент противоположны). Если теперь *частичная дислокация 1* вращается вокруг узла в направлении, указанном изогнутой стрелкой, то при каждом обороте она смещается перпендикулярно плоскости вращения на величину, равную сумме нормальной компоненты вектора Бюргерса дислокации *2* и взятой с обратным знаком нормальной компоненты вектора Бюргерса дислокации *3* (обратный знак получается потому, что при определении знаков векторов Бюргерса дислокаций *2 и 3* направление обхода контуров Бюргерса должно быть одним и тем же; см. гл. 3, § 1). Если эта сумма равна вектору решетки, то *частичная дислокация* будет последовательно пробегать соседние плоскости решетки и смещать в них атомы таким образом, что за счет исходной решетки вырастет трансляционный двойник. Чтобы описанный полярный механизм был возможен, три дислокации, образующие узел, должны подчиняться определенным геометрическим условиям, которые в г. ц. к. металлах могут выполняться. Рассмотрим



Ф и г. 72. Полярный механизм генерации двойника при вращении *частичной дислокации* (Коттрел и Билби).

ренный механизм является общим и может приводить к образованию как когерентных, так и некогерентных двойников. Его можно сравнить с источником Франка — Рида, действующим в одной плоскости. Действительно, согласно Билби [5], Судзуки [35] и другим авторам, возможны источники Франка — Рида, действующие в последовательных плоскостях, — посредством механизма, подобного рассмотренному выше. Такие источники испускают не серию дислокационных петель, а дислокационную спираль. Единственное отличие подобных источников от двойникового источника состоит в том, что в первом случае действуют полные дислокации, а в случае двойникования — частичные дислокации.



Ф и г. 73. Схема роста двойника.

Судзуки и Барретт [36] рассмотрели своеобразную «двойникующую мельницу», которая может действовать в сплавах Ag—Au.

Двойникующая мельница, так же как и источник Франка — Рида, начинает работать лишь при определенном критическом значении скалывающего напряжения. Это напряжение было рассчитано Коттрелом и Билби; оно зависит не только от линейного натяжения дислокационных петель, но и от поверхностного натяжения двойниковой границы, а потому обычно превосходит величину критического скалывающего напряжения при сдвигообразовании. Поэтому в тех случаях, когда возможно скольжение, заметного двойникования обычно не наблюдается. Лишь в тех случаях, когда деформация путем одного лишь скольжения невозможна (поликристаллы; произвольно деформируемые гексагональные кристаллы), должно идти двойникование; на опыте именно в этих случаях оно и наблюдается. Зарождение двойников под действием напряжения и динамика двойникования исследовались рядом авторов [4, 30]¹⁾. В отличие от скольжения при двойниковании не существует строго определенного критического значения приведенного касательного напряжения; однако уровень напряжений должен быть высоким. Белл и Кан [4] считают, что (по крайней мере в кристаллах цинка) для зарождения двойника в какой-то степени необходимо предварительное скольжение, быть может, в связи с тем, что должны образоваться дислокационные скопления, действующие как локальные концентраторы напряжения. После того как зародыш образовался, он расширяется в линзообразный двойник, а затем после выхода на границу кристалла выпрямляется и становится двойниковой пластинкой (фиг. 73). Линза по необходимости ограничена некоторым числом двойнивающих дислокаций, представляющих собой расширяющиеся петли. Это расширение также требует определенного минимального напряжения, которое, однако, намного меньше, чем напряжение, необходимое для зарождения двойника. Такое положение в известном смысле сравнимо с порогом текучести в г. ц. к. сплавах: после того как образовался зародыш, напряжение падает до значительно меньшей величины. Обычным

¹⁾ См. также работы Гарбера, Обреимова и Старцева, полный список которых имеется в монографии [50*]. — Прим. ред.

явлением оказывается лавинное образование двойников; иногда оно сопровождается характерным хрустящим звуком (например, «крики» олова). Время формирования двойниковой прослойки существенно зависит от скорости дислокаций, участвующих в данном процессе. Следует считать, что двойникоующие дислокации движутся со скоростью, составляющей по крайней мере 0,1 скорости звука, — в противном случае не удастся объяснить наблюдаемой высокой скорости двойникоования. Это находится в известном несоответствии с общими представлениями о скорости дислокаций, обуславливающих скольжение; согласно расчетам Эшелби и Лейбфрида, упоминавшимся в первой части книги, рассеяние энергии (затухание) при обычном движении дислокаций должно ограничивать их скорости значениями, меньшими 0,1 скорости звука (см. также гл. 3, § 5). Возможно, впрочем, что двойникоующие дислокации в силу специфики их геометрии испытывают меньшее сопротивление, чем обычные дислокации.

Двойникоование и действие источников Франка — Рида тесно связаны с дислокационным механизмом роста кристаллов. Этот вопрос рассмотрен в гл. 23. Подробное описание кристаллографических и металлографических особенностей двойникоования читатель может найти в книгах Холла [21] и Барретта [3], где приведены и сводки элементов двойникоования для различных металлов, а также в обстоятельном обзоре Кана [9]¹⁾.

§ 5. Изгибы и сбросы при деформации

В ходе деформации образцов часто возникает концентрация напряжений вблизи зажимов или в других местах. Это может приводить к специфическому локальному появлению линий скольжения и изменению формы образца, особенно в случае гексагональных кристаллов, когда имеет место почти исключительно базисное скольжение.

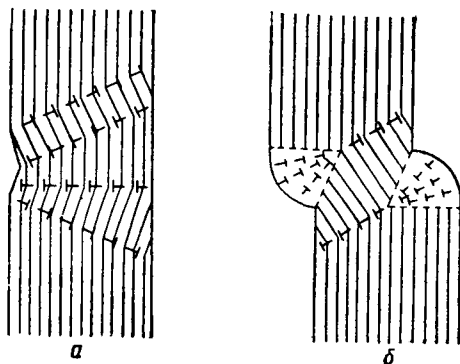
Если в процессе испытания на изгиб металла, дающего скольжение в одной системе (или после такого испытания), температура достаточно высока, то происходит полигонизация, приводящая к уменьшению плотности дислокаций до значения, определяемого формулой (11.1), причем эти остающиеся дислокации, имеющие одинаковый знак, располагаются так, как показано на фиг. 63, б. Дислокации выстраиваются в ряды, перпендикулярные к плоскостям скольжения, что приводит к появлению особого вида деформации (сбросов). Наряду с другими авторами, Гилман [18] наблюдал это явление в кристаллах цинка, подвергаемых изгибу вдоль направления базиса (фиг. 74, а, фото 24, а). При испытаниях на сжатие неоднородное распределение напряжений также может вызвать местные изгибы, которые в условиях полигонизации приводят к появлению так называемого *изгиба плоскостей*, представленного, например, на фиг. 74, а.

Картина, подобная изображенной на фиг. 74, а, не может возникнуть при низких температурах. В этих условиях при сжатии вдоль направления, почти параллельного плоскости скольжения, дислокации собираются в *плотные группы*, как это показано на фиг. 74, б. В результате образуется так называемый *сброс* — область с высокой локальной кривизной и деформируемый кристалл приобретает характерную своеобразную форму (фото 24, б). Такие сбросы наблюдаются преимущественно вблизи зажимов

¹⁾ Рекомендуем читателю ознакомиться с монографией Классен-Неклюдовой [50*], содержащей обширную библиографию. Дислокационной теории двойникоования посвящены в этой монографии две главы. См. также недавние работы Косевича [51*]. — Прим. ред.

и углов деформируемых образцов — в соответствии с приведенными выше общими соображениями.

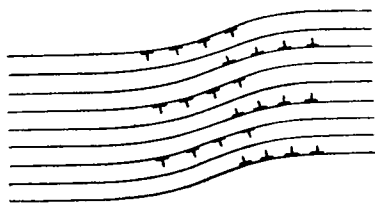
Во многих гексагональных кристаллах при опытах на сжатие и при других испытаниях обнаружены также другие специфические картины



Ф и г. 74. *а* — изгиб плоскостей в подвергнутом сжатию гексагональном кристалле, возникающий в области неоднородной деформации при повышенных температурах; *б* — сбросы, возникающие при низкой температуре, когда исключается переползание дислокаций и предыдущая конфигурация не может возникнуть.

следов деформации на поверхности образцов. Разные авторы называют их по-разному, но все эти явления могут быть объяснены с точки зрения поворота и искривления плоскостей скольжения, в ряде случаев при наличии полигонизации, в других случаях — без нее.

Существует глубокая аналогия между сбросами, образующимися в гексагональных кристаллах, и разного рода полосами деформации (обычно их называют также полосами сброса), наблюдаемыми на поверхности алюминия и других г. ц. к. металлов, которые рассмотрены в гл. 6—8. Там было показано, что полосы деформации образуются вследствие взаимного противодействия, которое оказывают друг другу в ходе легкого скольжения дислокации противоположных знаков, движущиеся в соседних плоскостях (фиг. 75). Трудно с уверенностью сказать, обязательно ли связано появление полос деформации в г. ц. к. металлах с локальными неоднородностями напряжения — подобно тому, как это имеет место для сбросов в цинке и кадмии; возможно, что полосы деформации следует рассматривать скорее как специфическое явление, присущее процессу скольжения в кубических кристаллах, которое приводит к возникновению неоднородностей напряжения в микромасштабе. Теория сбросообразования была развита Франком и Стро [15].



Ф и г. 75. Полоса деформации в гранецентрированном кубическом кристалле.

В г. ц. к. кристаллах деформационное упрочнение обусловлено существенным образом полосами деформации (см. гл. 6—8). В гексагональных кристаллах деформационное упрочнение, по всей вероятности, не связано непосредственно с наличием сбросов и изгиба плоскостей. Эти явления следует рассматривать скорее как своеобразные макроскопические неоднородности в общей картине деформации.

Глава 14

ОБРАЗОВАНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

§ 1. Возникновение дефектов при пластической деформации

В результате пластической деформации возникают вакансии, межузельные атомы и, по-видимому, более сложные точечные дефекты, подобные тем, которые рассмотрены в гл. 7. В гл. 7 указано также, что по порядку величины концентрация точечных дефектов может быть выражена формулой

$$F = A\varepsilon^p, \quad (14.1)$$

где ε — деформация, p заключено между 1 и 2, а A — соответственно между 10^{19} и 10^{21} см^{-3} в зависимости от принятой модели. При этом предполагается, что все возникающие дефекты остаются в металле; это, по-видимому, справедливо при низких температурах, когда исключается диффузия. При деформации на 10% концентрация дефектов в типичном металле может достигать порядка 10^{18} — 10^{19} см^{-3} .

Зегер [22] показал, что в зависимости от температуры деформации могут иметь место различия в механизме образования дефектов в соответствии с относительной ролью термической активации. Зегер установил, что для меди температура, выше которой термическая активация становится существенной, лежит вблизи 200° K .

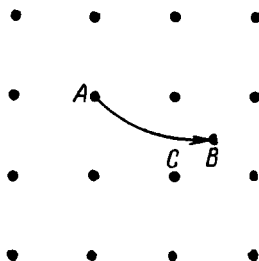
Детали механизма (или механизмов) образования точечных дефектов в процессе пластической деформации до сих пор еще не совсем ясны. Несомненно, что напряжение и скорость деформации сказываются весьма существенно, однако даже зависимость от деформации никогда еще тщательно не определялась. Это обстоятельство объясняется в первую очередь трудностями нахождения связи между такими физическими характеристиками, как электрическое сопротивление, дифракция рентгеновских лучей и плотность, с одной стороны, и концентрацией точечных дефектов — с другой.

§ 2. Возникновение точечных дефектов при облучении

1. Природа облучения

Как уже упоминалось в гл. 2, при облучении быстрыми частицами (нейтронами, протонами, электронами и другими частицами высоких энергий), а также фотонами высокой энергии (γ -лучами) в металлических кристаллах обычно возникают дефекты по Френкелю.

Для смещения атома требуется определенная минимальная энергия, которая должна быть сообщена ударяющейся частицей атому кристалла. Величина такой *пороговой энергии* E_T , по определению ряда авторов, оказалась порядка 25 эв для самых различных твердых тел. Это значение намного больше энергии образования U_F одиночного дефекта по Френкелю (несколько электронвольт), так как потенциальный барьер, который должен быть преодолен для возникновения разделенной пары межузельный



Ф и г. 76. Схема, иллюстрирующая образование дефекта, по Френкелю.

Пороговая энергия образования устойчивого дефекта, по Френкелю, при передаче импульса равна разности энергий состояний, когда атом А расположен на вершине потенциального барьера в С и когда он находится в своем узле решетки А. Энергия образования, определяющая термически равновесную концентрацию дефектов, меньше и равна разности свободных энергий решетки, когда атом находится в В и А.

атом — вакансия, в идеальной решетке много выше, чем разность свободной энергии решетки с атомом в нормальном положении и в межузлии (фиг. 76). Довольно подробные вычисления были проведены Динсом [7] и Хантингтоном [13].

2. Теория возникновения смещений

Теория смещения атомов при бомбардировке быстрыми частицами изложена в ряде обзоров [15, 24, 8], поэтому мы будем очень краткими. Мы ограничимся рассмотрением эффектов упругих столкновений бомбардирующих частиц с атомами или ионами кристаллов, не касаясь вопроса о влиянии ядерных превращений. Не будет обсуждаться также вопрос об изменениях, возникающих в электронной структуре твердого тела.

Нейтроны. Благодаря отсутствию электрического заряда нейтроны вызывают нарушения кристаллической решетки только в случаях лобового столкновения с ядром атома решетки (упругое столкновение). Первично выбитый атом покидает свое место в решетке и затем, в свою очередь, создает множество смещенных атомов, а также *термический пик* (локальный перегрев) или *пик смещений* (малая область с полностью разупорядоченной кристаллической решеткой). Энергия, сообщаемая ядру при упругом столкновении (нерелятивистского) нейтрона с ядром с массовым числом M , может быть в соответствии с формулой (2.7) приблизительно выражена в виде

$$T = \frac{4M}{(1+M)^2} E \sin^2 \frac{\xi}{2} \approx \frac{4E}{M} \sin^2 \frac{\xi}{2}, \quad (14.2)$$

где E — энергия нейтрона, а ξ — угол отклонения в системе центра масс. Приведем для некоторых элементов максимальные значения передаваемой энергии T_m (для нейтронов с энергией $2 M \text{ эв}$): Н — 2,0 Мэв; С — 0,56 Мэв; Al — 0,28 Мэв; Си — 0,12 Мэв; U — 0,033 Мэв. Среднее значение передаваемой энергии равно половине максимальной энергии, так как дифференциальное сечение σ упругих столкновений (с передачей энергии от T до $T + dT$) не зависит от T :

$$d\sigma(T) = \frac{\sigma_t(E)}{T_m} dT \quad (14.3)$$

(все значения энергии отдачи равновероятны). Здесь $\sigma_t(E)$ обозначает *полное* сечение столкновений нейтронов с энергией E , которое лежит в интервале от 1 до 10 *барн*, увеличиваясь с ростом M (1 *барн* = 10^{-24} см^2).

Это полное сечение столкновений, приводящих к поглощению энергии, очевидно, связано с длиной свободного пробега L нейтрона:

$$L = \frac{1}{n_0 \sigma_t}, \quad (14.4)$$

где n_0 — число атомов в единице объема. Значения L обычно составляют величину порядка 1 *см* для нейтронов с энергией около 1 *Мэв*, так что вероятность соударения нейтрона с ядром достаточно мала.

Однако первично выбитая частица обладает весьма большими энергией и импульсом, что приводит к большому числу *вторичных* смещений ($T \gg E_T$). Харрисон и Зейтц [11] провели приблизительный расчет числа s таких смещений и нашли¹⁾:

$$\begin{aligned} s &= 0,561 \left(1 + \frac{T}{E_T} \right), & T \gg E_T, \\ s &= 0, & T \leq 2E_T. \end{aligned} \quad (14.5)$$

Функция распределения по энергиям первично смещенных атомов имеет вид

$$n(T) dT = \frac{a(E)}{(1+T/E_T)^2} dT. \quad (14.6)$$

Соотношения (14.6), (14.3) и (14.5) позволяют вычислить среднее значение полного числа смещений на один первично выбитый атом в функции энергии E нейтрона.

Это среднее число оказывается равным

$$\bar{\nu}(E) = \int_{E_T}^{T_m} \sigma(T, E) n(T, E) s(T) \frac{dT}{T_m}.$$

Вычисление интеграла приводит к следующей приближенной формуле:

$$\bar{\nu}(E) \approx \frac{E}{4T_m} [0,108 - 0,561 \ln R] (1+R)^{-1}, \quad (14.7)$$

где

$$R = \frac{(1+M)^2 E_T}{4M E}. \quad (14.8)$$

Число вторичных смещений достигает 400 в случае бомбардировки меди нейтронами с энергией 1 *Мэв*. Процесс возникновения первичных и вторичных смещений схематически изображен на фиг. 77. Каскад заканчивается на атомах, которые получили энергию, меньшую, чем $2E_T$, поскольку такие атомы уже не могут вызывать новых смещений. Эти атомы отстоят друг от друга лишь на одно-два межатомных расстояния.

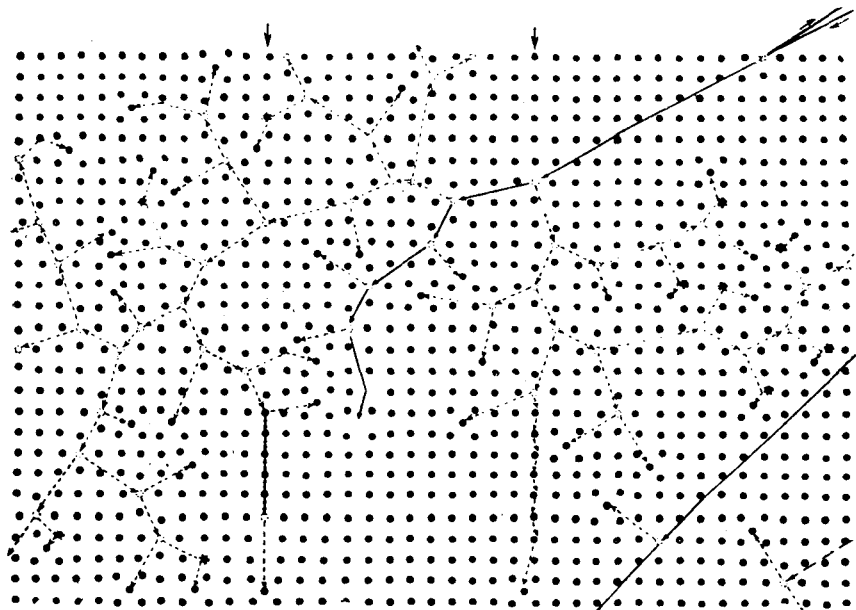
Пусть $Q(E)dE$ — поток нейтронов, т. е. количество нейтронов, падающих на единицу площади в единицу времени с энергией между E и $E+dE$.

¹⁾ См. также [24], стр. 384.— *Прим. ред.*

Тогда после облучения в течение времени t количество смещенных атомов в 1 см^3

$$n = n_0 t \int_0^{\infty} Q(E) W(E) dE, \quad (14.9)$$

где $W(E)dE$ — полная вероятность того, что данный атом будет смещен. Для типичного случая облучения (Окриджский реактор, поток



Ф и г. 77. Нарушения, вызываемые быстрыми нейтронами в металлическом кристалле (Биллингтон [8]).

В правом верхнем углу нейтрон соударяется и отскакивает, образуя *первично выбитый атом*. Его путь обозначен сплошной линией; вдоль своего пути он вызывает *вторичное смещение* и смещения более высоких порядков. Образуются *каскады вакансий* (светлые пунктирные кружки и линии), большинство ответвлений которых заканчивается на атомах в межузлиях. Фокусированные и дефокусированные соударения отмечены стрелками, а атомы, получившие большую дополнительную колебательную энергию (термический пик), обозначены сплошными кружками, обведенными пунктиром. На схеме показана даже конфигурация, сходная с дислокацией (пик смещений, нижняя стрелка с левой стороны), хотя их образование вызывает сомнение.

$7,4 \cdot 10^{11}$ нейтрон/см²·сек; 23% нейтронов имеют энергию больше 25 кэв) Зейтц и Кёлер рассчитали, что для меди $n = 6,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в неделю (E_T было взято равным 25 эв). Для золота это число значительно меньше, а именно $8,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, поскольку атомы золота в 3 раза тяжелее атомов меди.

Протоны, дейтроны и другие заряженные нуклоны. Изучение движения *заряженных частиц* в веществе выдвигает ряд новых проблем, так как взаимодействие их с ионами решетки определяется прежде всего электрическими силами (кулоновское взаимодействие), в то время как упругие соударения, подобные рассмотренным выше, несущественны. Кроме того, заряженные частицы могут тратить часть своей энергии на возбуждение электронов, связанных с атомами решетки, или электронов проводимости (в металлах). Теория кулоновского взаимодействия между падающим пучком заряженных частиц и ядрами была развита Бором [3, 4]. Эта теория

достаточно полно изложена в обзоре Зейтца и Кёлера [24], и мы приведем здесь лишь наиболее существенные результаты.

Энергия T , передаваемая падающей частицей с энергией E при упругом столкновении, определяется, конечно, также выражением

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} E \sin^2 \frac{\zeta}{2}, \quad (14.10)$$

которое эквивалентно выражению (14.2). Различие заключается лишь в том, что в (14.2) M_1 — масса бомбардирующей частицы — принята равной единице, а M_2 — масса нуклона решетки — обозначена просто как M . Влияние заряда учитывается эффективным сечением рассеяния σ . В случае нерелятивистских заряженных частиц в первом приближении справедлива известная формула Резерфорда для дифференциального сечения рассеяния

$$d\sigma = \frac{\pi a^2}{4} \frac{T_m}{T^2} dT, \quad (14.11)$$

где T_m — максимальное значение T и

$$a = \frac{M_1+M_2}{M_2} \frac{e_1e_2}{E} = \frac{Z_1Z_2e^2}{E} \frac{M_1+M_2}{M_2}; \quad (14.12)$$

здесь $e_1 = Z_1e$ и $e_2 = Z_2e$ обозначают соответственно заряд бомбардирующей частицы и иона решетки. Экранирование кулоновского поля иона в твердом теле приводит к изменению этого выражения. Учет экранирования с помощью приближенной формулы для электростатического потенциала иона

$$V = \frac{e_1e_2}{r} e^{-r/b} \quad (14.13)$$

(величина b может быть оценена по методу Томаса — Ферми) позволяет в случае $b \gg a$ (слабое экранирование) преобразовать формулу (14.11) к виду

$$d\sigma = \frac{\pi a^2}{4} \frac{T_m}{T^2} \left[1 + \frac{\lambda}{4\pi b} \frac{T}{T_m} \right]^{-2} dT, \quad (14.14)$$

где λ — длина волны де-Бройля падающей частицы в системе центра масс. В случае сильного экранирования метод Резерфорда должен быть заменен соответствующим квантовомеханическим приближением, например борновским приближением; рассеяние изотропно, когда $\lambda/2\pi$ много больше радиуса экранирования b .

Резерфордовское рассеяние отличается от упругого рассеяния (рассеяния твердых шаров) главным образом тем, что в последнем случае все передаваемые энергии ниже T_m равновероятны, тогда как при резерфордовском рассеянии предпочтение отдается передачам *малых* порций энергии. Столкновения, в которых сообщаемая энергия составляет 25 эв и более (и которые, следовательно, могут вызывать смещения атомов), практически во всех случаях описываются формулой Резерфорда (14.11). При этом полное сечение столкновения, в котором передаваемая энергия лежит между E_T и T_m , равно просто¹⁾

$$\sigma_t(T_m, E_T) = \frac{\pi a^2}{4} \left(\frac{T_m}{E_T} - 1 \right). \quad (14.15)$$

¹⁾ Формула (14.15) получается путем интегрирования (14.11) в пределах от E_T до T_m . — Прим. ред.

Учитывая выражение (14.12), находим величину полного кулоновского сечения столкновений (*нерелятивистских частиц*), приводящих к смещению атомов

$$\sigma_{\text{смещ.}} = \pi \frac{M_1}{M_2} \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{EE_T}. \quad (14.16)$$

Эта величина обычно составляет примерно 10^{-16} см² или менее.

Так как M_2 для электрона во много раз меньше, чем для ядра, то сечение поглощения при столкновении с электронами, если оно имеет место в данном материале, примерно в 1000 раз больше, чем для ядра. Средняя энергия, передаваемая частицей атому или электрону, невелика¹⁾:

$$\bar{T} = E_T \ln \frac{T_m}{E_T}. \quad (14.17)$$

Эта величина обычно составляет несколько сотен электронвольт, т. е. во много раз меньше, чем при соударении с нейтронами. Однако сечение гораздо больше. В связи с изложенным становится ясно, что быстрые заряженные частицы при взаимодействии с электронами теряют много больше энергии, чем при взаимодействии с атомами (см. ниже). Малая величина средней энергии, сообщаемой атому, приводит к значительно меньшему числу вторичных смещений, обусловленных первично выбитым атомом, чем в случае нейтронов. Например, для типичного случая облучения заряженными частицами с энергией 10 Мэв число вторичных смещений составляет лишь 5—6 (для нейтронов оно равно примерно 400). Средняя длина свободного пробега при кулоновском взаимодействии также порядка $(n_0 \sigma)^{-1}$, что, однако, составляет лишь несколько межатомных расстояний, т. е. в 10^7 раз меньше, чем для нейтронов, и соответственно число прямых соударений много больше.

При энергии ниже примерно 20 кэв в веществах с $Z=10$ или 50 кэв в Си или $\text{Al}^{12)}$ (и еще большего значения в веществах с более высоким атомным номером) движущаяся частица взаимодействует с ионами уже не в соответствии с формулой Резерфорда, а испытывает изотропные упругие столкновения, подобно тому как это имеет место для твердых шаров. Такой тип рассеяния имеет место до тех пор, пока $E \gg E_T$; при этом сечение увеличивается, и кинетическая энергия движущегося иона распределяется случайным образом между падающей и выбитой частицами. Это справедливо и по отношению к первично смещенным (заряженным) атомам при образовании ими вторичных смещений. Формула (14.5) выведена таким путем.

Заряженные частицы очень высоких (релятивистских) энергий (0,1—1 Бэв) ведут себя подобно электронам с энергией в несколько мегаэлектронвольт. Мы рассмотрим *релятивистское кулоновское рассеяние* в следующем разделе в связи с электронными столкновениями.

В случае слабого экранирования, когда справедлива формула (14.14)³⁾,

$$1) \quad \bar{T} = \int_{E_T}^{T_m} T d\sigma / \int_{E_T}^{T_m} d\sigma = \frac{E_T T_m}{T_m - E_T} \ln \frac{T_m}{E_T}. \quad \text{В качестве } d\sigma \text{ взято выраже-}$$

ние (14.11). При $E_T \ll T_m$ получается формула (14.17).— *Прим. ред.*

²⁾ Алюминий ($Z=13$) указан ошибочно. По оценке [8] соответствующая предельная энергия для Al составляет 17 кэв.— *Прим. ред.*

³⁾ Приводимая автором формула (14.18) получена путем интегрирования (14.11) без использования (14.14) и вообще не учитывает экранирование.— *Прим. ред.*

легко подсчитать диссипацию энергии на единицу длины пути при столкновениях, приводящих к смещениям атомов:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{смещ.}} = -n_0 \int_{E_T}^{T_m} T d\sigma = -\pi n_0 \frac{M_1 Z_1^2 Z_2^2 e^4}{M_2 E_T} \ln \frac{T_m}{E_T}. \quad (14.18)$$

Если принять также во внимание столкновения, не приводящие к смещениям атомов, когда энергия рассеивается лишь в виде тепла, то E_T в этой формуле должно быть заменено меньшей величиной порядка 0,1 эв.

Как упоминалось выше, быстрые заряженные частицы при прохождении сквозь вещество теряют весьма большую часть своей кинетической энергии на возбуждение электронов.

Строгий расчет величины электронного возбуждения (квантовомеханический процесс) весьма труден. В изоляторах оно, по-видимому, не играет существенной роли в том случае, если энергетическая щель много шире чем $\epsilon = (m/M)E$, где m — масса электрона, M — масса падающей частицы, ϵ — энергия электрона, обладающего той же скоростью, что и частица. (Следует сравнивать именно скорости, а не энергии, поскольку здесь рассматриваются квантовомеханические переходы, характеризующиеся определенными частотами [24]). Это соотношение приводит к простому правилу: электронные возбуждения незначительны, если энергия частицы, выраженная в килоэлектронвольтах, меньше ее атомного веса [8]. Из этого следует, что первично смещенный атом не вызывает электронного возбуждения в изоляторах и полупроводниках, так как ϵ для этих атомов не превосходит 0,1 эв, а ширина энергетической щели много больше — от 0,5 до 2 эв. Следовательно, в этих твердых телах при смещении атомов энергия рассеивается только в процессе упругих столкновений, и потому формула (14.5) остается справедливой. В металлах дело обстоит несколько сложнее. Однако можно показать, что в этом случае первично смещенный атом с массой M_2 теряет заметную часть своей энергии на возбуждение электронов на длине пути порядка M_2/m межатомных расстояний. Соответствующая длина для кулоновских столкновений составляет лишь несколько десятков межатомных расстояний. Поэтому и в металлах смещенные атомы не приводят к заметному электронному возбуждению.

Для медленных частиц потери энергии за счет возбуждения электронов ничтожно малы (см. выше). Для быстрых же частиц диссипация энергии на длине пути 1 см при этом определяется выражением

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{электр.}} = -2\pi n_0 \frac{M_1 Z_1^2 e^4}{mE} Z_2' \ln \frac{2\epsilon}{E}. \quad (14.19)$$

Здесь Z_2' — число связанных электронов на 1 атом, которые могут быть возбуждены, т. е. для которых средняя энергия возбуждения $\bar{E}$ не превосходит ϵ . Следовательно, для металлов выражение (14.19) может быть написано в виде

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{электр.}} = -2\pi \frac{Z_1^2 e^4}{\epsilon} z \ln \frac{\epsilon}{E_F}, \quad (14.20)$$

где z — число электронов проводимости на один атом, а E_F — энергия Ферми. Разумеется, ϵ и E в формулах (14.19) и (14.20) относятся к мгновенным значениям энергии после прохождения бомбардирующей частицей пути x , а не к исходным значениям (при вхождении в вещество).

Во всех твердых телах интенсивность диссипации энергии за счет возбуждения электронов быстрыми заряженными частицами с энергией

порядка мегаэлектронвольт, рассчитанная по формулам (14.19) и (14.20), примерно в 1000 раз больше, чем за счет кулоновских столкновений. Благодаря этому быстрые заряженные частицы проникают в твердые тела только на несколько микрон в противоположность нейтронам из реактора, глубина проникновения которых составляет несколько сантиметров.

Осколки деления, возникающие в делящихся материалах (например, в сплавах на основе урана) при облучении нейтронами, образуют особую группу быстрых заряженных частиц. Эти частицы, будучи тяжелыми, несут огромную энергию — 100 Мэв и более, вследствие чего они создают очень большое число дефектов решетки: до 25 000 френкелевских пар и других дефектов на одну делящуюся частицу. Кроме того, осколки деления являясь обычно нестабильными, и, следовательно, в веществе возникает β - и γ -излучение и образуются атомы гелия. Поэтому возникающие нарушения решетки, обычно называемые *пиками деления*, носят очень сложный характер. Они имеют очень важное техническое значение, и мы еще остановимся на них кратко в гл. 15.

Облучение электронами. Нерелятивистские электроны не обладают достаточным импульсом для смещения атомов в твердых телах. Однако электроны с энергией порядка 1 Мэв уже могут осуществить это в случае лобового столкновения¹⁾. Поведение быстрых электронов может быть описано путем обобщения результатов, изложенных в предыдущем разделе, с учетом релятивистских эффектов, возникающих при прохождении в веществе заряженных частиц.

Будем выражать кинетическую энергию E бомбардирующей частицы (электрона) в единицах энергии покоя mc^2

$$\epsilon_e = \frac{E}{mc^2} \quad (14.21)$$

(т. е. ϵ_e отличается от энергии ϵ , определенной в предыдущем разделе). Импульс электрона, обладающего скоростью v :

$$P_e = \frac{mv}{\sqrt{1-v^2/c^2}}, \quad (14.22)$$

а связь импульса с энергией имеет вид

$$p_e^2 c^2 = E(E + 2mc^2) = (mc^2)^2 \epsilon_e (\epsilon_e + 2). \quad (14.23)$$

Поскольку выбиваемое ядро всегда много тяжелее электрона, максимальный импульс, сообщаемый ядру при лобовом столкновении, равен $2p_e$. Отсюда максимальное значение сообщаемой энергии

$$T_m = \frac{4p_e^2}{2M_2} = \frac{2E}{M_2 c^2} (E + 2mc^2) = 561 \frac{\epsilon_e (\epsilon_e + 2)}{M_2} \text{ эв}, \quad (14.24)$$

где M_2 , как обычно, выражено в атомных единицах массы. Обобщение выражения (14.14) с применением уравнения Дирака вместо обычного уравнения Шредингера приводит к следующему выражению для дифференциального сечения:

$$d\sigma = \frac{\pi a^2}{4} \frac{T_m}{T^2} f\left(\frac{v}{c}, \frac{T}{T_m}\right) dT, \quad (14.25)$$

где $a = 2Z_2 e^2 / mv^2$ (Z_2 — заряд рассеивающего ядра) и f — весьма сложная функция.

¹⁾ Экспериментальное определение пороговой энергии, начиная с которой электроны способны выбивать атомы, проведено недавно для Cu, Ag, Au [28*]. — *Прим. ред.*

Зейтц и Кёлер [24] приводят таблицу, рассчитанную Фуксом, которая облегчает вычисление функции f . Если T_m лишь слегка превосходит E_T , то интегральное сечение столкновений, приводящих к смещению, может быть представлено в виде

$$\sigma_{\text{смещ.}} = Z_2^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \left(\frac{T_m}{E_T} - 1 \right) \left(\frac{1 - v^2/c^2}{v^4/c^4} \right). \quad (14.26)$$

Это выражение заменяет формулу (14.16) в релятивистском случае. Для очень больших значений E ($\gg mc^2$) сечение оказывается постоянным, не зависящим от энергии электронов:

$$\sigma_{\text{смещ.}} = \frac{\pi}{4} \frac{a^2}{1 - v^2/c^2} \frac{T_m}{E_T} \quad (E \gg mc^2), \quad (14.27)$$

и тогда средняя энергия, передаваемая атомам,

$$\bar{T} = E_T \left[\ln \left(\frac{T_m}{E_T} \right) - 1 + \frac{\pi Z_2}{137} \right], \quad (14.28)$$

что можно непосредственно сравнить с формулой (14.17).

И в этом случае смещенные атомы обладают относительно малой энергией, так что возможны лишь упругие столкновения. Вторичные смещения, вообще говоря, не возникают. Влияние экранирования оказывается несущественным. Пробег электронов в большинстве твердых тел довольно мал; для меди найдена следующая полуэмпирическая формула:

$$R[\mu] \approx 400 E^{1,26} [M\text{эв}]. \quad (14.29)$$

Тяжелые частицы с массой M_1 , обладающие релятивистскими скоростями, можно рассматривать тем же способом, что и электроны. Максимальная передаваемая энергия в этом случае в M_1/m раз больше, чем для электронов и, следовательно, очень велика по сравнению с E_T . Поэтому тяжелые релятивистские частицы ведут себя как электроны с энергией $E \gg mc^2$. Например, протоны с энергией 100 $M\text{эв}$ и электроны с энергией 2 $M\text{эв}$ ведут себя приблизительно одинаково, хотя пробег первых значительно больше. Соотношения для полного числа смещений, образованных данным потоком сталкивающихся частиц, выведенные в начале данного параграфа, без каких-либо затруднений могут быть применены и в случае заряженных частиц. Это, в частности, справедливо по отношению к формулам (14.6)—(14.8); необходимо лишь использовать соответствующие сечения, учитывая тем самым, что число вторичных смещений в данном случае значительно меньше.

Выводы. В процессе облучения электронами сообщаемая энергия во всех реальных случаях лишь слегка превосходит пороговую энергию E_T , так что возникает только одна френкелевская пара на один бомбардирующий электрон с энергией около 1 $M\text{эв}$. Тяжелые частицы, напротив, обычно образуют много первичных и вторичных смещений на одну частицу. Тяжелые нейтральные частицы (нейтроны) особенно эффективны: полное число смещенных атомов в 1 см алюминия достигает в среднем нескольких тысяч на 1 падающий нейтрон с энергией 1 $M\text{эв}$. Заряженные частицы, теряя свою энергию на возбуждение электронов, образуют в 10—100 раз меньше смещений, чем нейтроны. Тяжелые заряженные частицы (нуклоны) обладают весьма малым пробегом в твердых телах, поэтому они создают своеобразные «сгустки» дефектов решетки в противоположность электронам, которые образуют значительно более однородное распределение дефектов.

Облучение фотонами. Фотоны (рентгеновские и γ -лучи) не вызывают смещений при непосредственном взаимодействии с атомными ядрами, однако они могут передавать импульс электронам (эффект Комптона). Передаваемый электрону импульс порядка $h\nu/c$, т. е. порядка импульса самого фотона. Такой электрон может в свою очередь вызвать одно смещение. Мы не предполагаем рассматривать здесь механизм комптоновского рассеяния¹⁾. Отметим только, что оно существенно лишь для γ -лучей с энергией, большей, чем $0,1$ Мэв. Так как величина сечения рассеяния имеет порядок квадрата электронного радиуса, умноженного на величину $(h\nu/mc^2)^2$, где $mc^2 \approx 0,5$ Мэв, то диссипация энергии γ -лучей при комптоновском рассеянии обычно мала. Это приводит к весьма однородному распределению образующихся дефектов.

Рентгеновские лучи действуют иначе: они могут как возбуждать связанные электроны или электроны проводимости в металле, так и вызывать ионизацию (*фотоэлектрический эффект*). То же самое справедливо и для мягких γ -лучей. Высвобожденные электроны обладают достаточной энергией для последующего смещения атомов. Однако в металлах ни рентгеновское облучение, ни бомбардировка мягкими γ -лучами не имеют большого значения, так как сечение образования дефектов (порядка 10^{-26} см²) слишком мало для получения достаточного числа смещенных атомов даже при облучении в реакторах, где плотность потока достигает 10^{16} фотонов на 1 см² в 1 сек.

В гл. 25 и 30 мы еще вернемся к процессам, происходящим в гомеоплярных и в щелочногалоидных кристаллах, облученных рентгеновскими и γ -лучами. Следует, однако, уже здесь отметить, что в облученных ионных кристаллах может действовать дополнительный механизм смещения атомов [26], который является прямым следствием фотоионизации. Действительно, отрицательные ионы, потерявшие большее число электронов, чем это соответствует их валентности, становятся положительно заряженными. Однако после этого их положение в ионной решетке оказывается неустойчивым, и они легко могут быть вытолкнуты в межузлия. Таким образом могут возникать френкелевские пары с вакансиями, соответствующими отрицательному иону (но не положительному). Такого рода смещения могут вызывать даже рентгеновские лучи.

Существует и третий механизм, по которому фотоны могут образовывать быстрые электроны, в свою очередь вызывающие смещения атомов, — образование пар вблизи ядра. Для этого γ -лучи должны быть очень жесткими (поскольку собственная энергия пары электрон — позитрон равна 1 Мэв), и заметные сечения следует ожидать для фотонов с энергией, большей 5 Мэв.

Столкновения, приводящие к замещению атомов и к появлению крау-дионов. Помимо образования полных френкелевских дефектов (пар: вакансия — межузельный атом), быстро движущиеся атомы могут также, вообще говоря, *обмениваться местами* с нормальными атомами решетки [16]. В этом случае бомбардирующий атом *замещает* бомбардируемый, и последний попадает в межузлие (и может в конечном счете вызвать другие замещения или даже смещения). При этом не возникает вакансии (ср. с диффузией межузельных атомов, описанной в гл. 2). Конечно, может оказаться, что бомбардирующий и замещенный атомы — разного сорта.

¹⁾ Вероятность смещения атомов в твердом теле под действием γ -лучей вычислена в работе Галаванова [29*]. — Прим. ред.

В этом случае должно, в частности, наблюдаться весьма эффективное *разупорядочение* упорядоченных сплавов. Действительно для объяснения необычно высоких скоростей разупорядочения, наблюдавшихся в сплавах при облучении нейтронами (например, $MnNi$ [1]), пришлось привлечь представления о столкновениях с замещениями атомов.

Этот механизм оказывается существенным только в случае, если энергия E_R , необходимая для замещения атома, меньше пороговой энергии смещения E_T . Кинчин и Пиз теоретически рассмотрели этот процесс, а несколько позднее Динс и Винйард [8] представили их результаты следующей формулой для отношения r между числами замещенных и смещенных атомов при бомбардировке быстрыми нейтронами:

$$r = 1,614 \left[\ln \frac{E_T}{E_R} + 1 \right]. \quad (14.30)$$

До сих пор не удалось непосредственно рассчитать величину E_R . Если принять $E_R = 1/2 E_T$, то отношение r равно 2,7, что вполне достаточно для объяснения наблюдаемых скоростей разупорядочения.

Значительный импульс, сообщаемый смещенному атому, в ряде веществ чаще приводит к образованию *краудионов* (см. гл. 2), чем к появлению межузельных атомов. Это сказывается на поведении облученных материалов при отжиге. Передача импульса может привести также к смещению атома, находящегося на нескольких межатомных расстояниях от места отдачи («фокусирующие столкновения» по Лейбфриду [18])¹⁾.

Термические пики и пики смещения. Не вся кинетическая энергия бомбардирующих частиц и первично выбитых атомов рассеивается в виде потенциальной энергии смещенных атомов: значительная часть сохраняется в виде кинетической энергии или энергии возбуждения и в конце концов переходит в тепло. Поэтому вдоль некоторой части пути первичного выбитого атома образуется область с аномально увеличенными колебаниями решетки, так называемый *температурный пик* (по Зейтцу и Кёлеру).

Рассмотрим величину тепловой энергии Q , высвобождаемой в некоторой точке (с температурой T_0) в момент времени $t=0$. Пусть κ — теплопроводность, c — теплоемкость на единицу объема (равная удельной теплоемкости, умноженной на плотность) и d — плотность. Тогда через время t температура на расстоянии r может быть записана в виде

$$T(r, t) = T_0 + \frac{Q \sqrt{cd}}{(2\sqrt{\pi})^3} \frac{1}{(\kappa t)^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{cd}{4\kappa t} r^2 \right\}. \quad (14.31)$$

Если бомбардирующая частица сообщает атому колебательную энергию $Q < E_T$, то соотношение (14.31) описывает распространение тепла в пространстве, окружающем этот атом. Если, кроме того, этот атом сам смещается, то модель сферического источника следует заменить более сложной моделью, напоминающей цилиндрический источник.

Зейтц и Кёлер пришли к заключению, что в течение времени t_n (порядка 10^{-11} сек) температура в сферическом пике, вызванном рассеянием энергии 300 эв (что соответствует типичному среднему смещению при бомбардировке нейтронами из реактора), остается равной температуре плавления

¹⁾ Экспериментальное подтверждение эстафетной передачи импульса вдоль плотно упакованных атомных рядов в облучаемой протонами золотой фольге получил Томпсон [30*]. — Прим. ред.

металла в области радиуса r_d порядка 10 атомных радиусов (т. е. содержащей 1000 атомов). Эта сферическая область, которую, следовательно, надо рассматривать как расплавленную в течение очень короткого промежутка времени, носит название *пика смещения*. Если сообщаемая энергия меньше E_T , то лишь область, соответствующая примерно одному атомному объему, «нагревается до температуры плавления», и в этом случае говорят о *термическом пике*. Вдоль пути первично смещенного атома образуется большое число таких пиков, отделенных друг от друга холодными областями¹⁾.

Зейтц и Кёлер рассмотрели возможность диффузии атомов в пике смещения, что может, в частности, приводить к локальному разупорядочению первоначально упорядоченных сплавов. Весьма существенным представляется термическое образование френкелевских пар и даже дислокаций в пиках смещения. Применение к области пика смещения формул, подобных (2.3) и выведенных для равновесных условий, разумеется, недопустимо: слишком мала эта область. Кроме того, она находится в «беспорядочном» состоянии, и «межузельные атомы» находятся в ближайшем соседстве с «вакансиями». Задача состоит в том, чтобы определить, сколько из этих слабо диссоциированных пар сохраняется после того, как температура вновь снизится (через промежуток времени $n \cdot 10^{-11}$ сек, где n — порядка нескольких единиц). Эта величина в первую очередь определяется подвижностью дефектов. Чтобы определить суммарное число перескоков n_j , совершаемых дефектом в области пика, можно воспользоваться простой формулой

$$n_j = v_0 \int_0^{\infty} e^{-Q/kT(t)} dt, \quad (14.32)$$

где Q — энергия активации перескока (и, следовательно, диффузии) дефекта, а $T(t)$ — зависящая от времени температура в пике. Если использовать для $T(t)$ выражение (14.31), то для ранее рассмотренного типичного случая получим $n_j \approx 6$, если $Q = 0,1$ эв и $n_j \approx 1$, если $Q = 1$ эв.

Во втором случае имеется лишь малая вероятность того, что составные части слабо диссоциированных пар не рекомбинируют²⁾. Мы еще вернемся к вопросу о величине Q в гл. 15; здесь же отметим только, что оба вышеуказанные значения могут действительно встретиться в случае благородных металлов. Большие значения n_j могут иметь место лишь при условии, что перенос вещества в данном теле происходит интенсивнее, чем перенос тепла, тогда как обычно эти процессы идут примерно с одинаковой скоростью.

Коттрел [6] считает, что точечные дефекты, находящиеся вблизи границы пика смещения, могут каким-то образом избежать рекомбинации и что в пике, содержащем n дефектов ($n \approx 1000$ для меди), около $n^{2/3} \approx 100$ точечных дефектов может все же сохраниться. Вопрос о том, может ли в температурном пике возникнуть и сохраниться больше дефектов, чем это соответствует исходному числу смещений, при этом остается открытым³⁾.

¹⁾ Обращаем внимание читателя на работу Лифшица, Каганова и Танатарова [31*], в которой, в частности, учтено взаимодействие между электронами и решеткой, приводящее к выравниванию их температур. — *Прим. ред.*

²⁾ В первом случае эта вероятность практически равна нулю. — *Прим. ред.*

³⁾ По-видимому, автор имеет в виду возможность флуктуационного образования дефектов, например френкелевских пар, за время, в течение которого в объеме пика сохраняется повышенная температура. — *Прим. ред.*

Как впервые отметил Бринкман [5], в пике смещения могут образовываться дислокации, обусловленные напряжениями, возникающими в пике. Напряжения вблизи пика смещения могут быть значительными благодаря высокой локальной температуре. Линейное расширение f при плавлении сферической области для большинства металлов составляет величину порядка 1%. Радиальные напряжения при этом будут порядка [ср. (4.33) и (4.36)]:

$$\sigma_r = \frac{2Gfr_d^3}{r^3}. \quad (14.33)$$

Вблизи границы эта величина сравнима с теоретическим значением критического скалывающего напряжения для металлических кристаллов, а именно $\sim G/30$. Эти скалывающие напряжения сохраняются в течение некоторой части периода охлаждения пика, так как радиус пика r_d увеличивается, чтобы скомпенсировать уменьшение f при снижении температуры.

Снятию этих напряжений способствуют дислокационные петли. Размер их можно оценить, приравняв напряжение, которое стремится стянуть петлю радиуса R в точку, а именно Gb/R , радиальному напряжению σ_r . Таким путем было найдено, что для типичного пика смещения в меди R равно 5 или 6 атомным радиусам. Дислокационная петля такого размера соответствует энергии от 30 до 100 эв, что составляет значительную часть энергии пика. Однако устойчивость таких небольших дислокационных петель представляется весьма гипотетичной. Одним из путей образования устойчивой конфигурации может быть пересечение и взаимное блокирование в процессе скольжения различных дислокационных петель одного и того же пика¹⁾.

Бринкман [5] указал, что, когда среднее расстояние между смещениями (вторичными или первичными, возникающими вдоль пути первично выбитого атома) становится порядка межатомного расстояния, отдельные пики смещения перекрываются и образуется значительно больший пик Бринкмана — диаметром около 100 межатомных расстояний. Такой пик в первый момент должен обладать большим избытком вакансий, в то время как межузельные атомы выталкиваются к границам. Пик Бринкмана, будучи по своей природе неустойчивым, должен легко рекристаллизовываться. Однако само существование таких пиков представляется в большой мере гипотетичным. Некоторые экспериментальные данные о существовании локально расплавленных областей в облученном нейтронами германии были недавно получены в работе Гонзера и Оккерсе [10].

Термические пики, образующиеся при возбуждении электронов вдоль пути бомбардирующей частицы, не играют заметной роли, так как можно показать, что температура таких пиков лишь относительно ненамного превышает окружающую температуру, максимум на несколько сот градусов Цельсия. Вместе с кратковременностью существования пика это означает, что в нем не могут развиваться значительные нарушения.

Зегер [23]²⁾ недавно вновь проанализировал механизм, приводящий к возникновению пика Бринкмана. Его выводы состоят в том, что вместо

¹⁾ Образование разрывов сплошности за счет нормальных напряжений рассмотрено в работе Косевича и Танатарова [32*]. — *Прим. ред.*

²⁾ Краткое изложение этой работы (доклад 998), а также других докладов на Женевской конференции 1958 г. читатель найдет в обзоре Сокурского [33*]. — *Прим. ред.*

зоны, в которой совместно присутствует большое число вакансий и межузельных атомов, возникает область с относительно малой плотностью, из которой межузельные атомы исчезают в виде динамических краудионов. Последние возникают по крайней мере в гранецентрированных кубических металлах. Это явление объясняется тем, что в процессе смещения выбитые атомы получают столь большую кинетическую энергию, что они в состоянии двигаться как краудионы на длине, составляющей, по оценке Зегера, около 100 межатомных расстояний, разумеется, лишь в определенных направлениях ($\langle 110 \rangle$). Такие краудионы в конце концов останавливаются вблизи дислокаций и блокируют их; это приводит к упрочнению материала. В то же время вакансии коалесцируют в виде лакун, представляющих достаточно устойчивые конфигурации дефектов, и поэтому рекомбинация их может происходить лишь путем самодиффузии. Лакуны также сильно влияют на прочность материала.

Модель Зегера была первоначально выдвинута для объяснения некоторых особенностей *радиационного упрочнения*, и мы еще вернемся к ней в гл. 15¹⁾.

Гилман и Джонстон [9] исследовали облученные нейтронами и электронами кристаллы фтористого лития методом травления. В случае нейтронов эти авторы обнаружили своеобразные картины травления, которые, по их мнению, были вызваны скоплениями вакансий фтора. Аналогичные картины травления были замечены после бомбардировки электронами. При отжиге размер этих скоплений увеличивается, а число уменьшается. Выше 400° С структура их радикально меняется: скопления превращаются в *дислокационные петли*. Такого перехода следует ожидать, согласно теории Кульман-Вильсдорф, изложенной ниже²⁾.

Выше 600° С фигуры травления принимают иной характер: дислокационные петли исчезают и появляются прямоугольные полости с ребрами, направленными вдоль осей $\langle 100 \rangle$ кристалла. Подробнее об этом сказано в следующей главе³⁾.

Сравнительные характеристики радиационных повреждений при различных видах облучения. В табл. 12 представлены наиболее существенные различия структурных дефектов (по их числу и природе), возникающих при разного рода облучениях.

Для получения достаточно однородного распределения дефектов предпочитают бомбардировать тонкие слои электронами или γ -лучами, хотя эффективность этих методов, особенно второго, довольно низка. Значительно большая скорость образования дефектов наблюдается при облучении в ядерном реакторе. Однако в этом случае возникают также нарушения структуры в виде пиков, а часто и весьма значительная радиоактивность. Все это затрудняет интерпретацию результатов, что особенно сказывается при исследовании делящихся материалов. Ионизирующее излучение с энергией ниже 0,1 Мэв не вызывает появления дефектов решетки, а лишь приводит к возникновению центров окрашивания и других аналогичных электронных дефектов.

1) Выполненные на электронных вычислительных машинах расчеты подтвердили предположение об участии краудионного механизма в образовании пиков смещения [34*]. — *Прим. ред.*

2) Дислокационные петли аналогичного происхождения наблюдались в работах [35*]. — *Прим. ред.*

3) Обращаем внимание читателя на работу Колонцовой [36*], также посвященную радиационным искажениям в LiF и других материалах. — *Прим. ред.*

Таблица 12

Радиационные эффекты

Излучение	Энергия, эв	Длина пробега	Электронные дефекты	Смещения	Пики	Превраще- ния
Ультрафиолетовые лучи	$10-10^3$	Различная	Центры	Нет	Нет	Нет
Рентгеновские лучи	10^3-10^5	см—м	Центры	Нет	Нет	Нет
γ -лучи	10^3-10^8	см—м	Центры	Мало	Нет	Нет
Нейтроны (тепловые)	0,01—0,1	Различная	Нет	Нет	Нет	Есть
Нейтроны (быстрые)	10^4-10^7	см	Нет	Много	Есть	Мало
Заряженные нукло- ны	10^4-10^9	μ —мм	Возбужде- ние	Есть	Есть	Мало
Электроны	$\geq 10^6$	0,1—1 мм	Возбужде- ние	Мало	Нет	Нет
Осколки деления	$\sim 10^8$	1—10 μ	Возбужде- ние	Очень много	Есть	Есть

§ 3. Возникновение дефектов при закалке

Поскольку в большинстве веществ при повышенных температурах точечные дефекты, находящиеся в тепловом равновесии, обладают заметной концентрацией (см. гл. 2), то избыточная концентрация может быть «заморожена» при быстром охлаждении до достаточно низких температур, при которых диффузия уже невозможна. Такая «закалка» может быть осуществлена для вакансий в меди, серебре и золоте и для обоих родов точечных дефектов — в щелочных металлах.

Определение концентрации дефектов после закалки, например путем измерения электрического сопротивления, дает сведения об энергии образования дефектов. Эффективность замораживания дефектов при закалке зависит от скорости закалки и подвижности дефектов во всем интервале температур. Наивысшая скорость охлаждения, достигнутая к настоящему времени (при охлаждении проволоки в потоке холодного гелия [22]), составляет несколько десятков тысяч градусов в секунду. Можно легко подсчитать, что при охлаждении золотой проволоки от 900 до 0° С с указанной скоростью имеющиеся вакансии успевают сделать 10^7 перескоков (если принять значение подвижности вакансий, приведенное в гл. 2). Из этого следует, что в случае хаотически распределенных ловушек с плот-

ностью, не превышающей 10^{14} см^{-3} ($10^{-6}\%$), значительная доля вакансий в процессе закалки достигает таких ловушек. Впоследствии было выяснено, что нет необходимости применять сложные устройства для быстрого охлаждения, так как при обычном водяном (и даже воздушном) охлаждении первые и наиболее существенные 100° проходятся в течение $\sim 10^{-2} \text{ сек.}$ То, что происходит после этого, играет значительно меньшую роль.

Другое осложнение, органически присущее опытам с закалкой, связано с возможностью взаимных столкновений дефектов в процессе закалки. Это может приводить либо к аннигиляции, либо к образованию связанных дефектов, которые могут диффундировать даже быстрее (как, например, двойные вакансии в благородных металлах), либо к стабильным неподвижным скоплениям, которые трудно обнаружить. В этом случае невозможно сохранить все дефекты, каким бы быстрым ни было охлаждение.

Третья трудность — одновременное развитие пластической деформации, вызываемое термическими напряжениями, которые неизбежно возникают в ходе неравномерного охлаждения. Действительно, внешние слои образца всегда охлаждаются быстрее, чем внутренние области, и вследствие разницы в тепловом расширении неоднородный температурный градиент всегда сопровождается напряжениями (см. гл. 4). Если эти напряжения становятся столь большими, что возникает пластическое течение, то часть напряжений снимается за счет образования дислокаций. Поскольку последние могут в свою очередь действовать как ловушки (или источники) точечных дефектов, это в известной мере ставит под сомнение заключения о величине равновесной концентрации дефектов до закалки.

Из теории термических напряжений могут быть получены приближенные формулы для скорости закалки v_q или для радиуса R закаливаемой проволоки, определяющие условия отсутствия пластической деформации под действием термических напряжений:

$$-\frac{\partial T}{\partial t} = v_q < v_{кр.} = 5(1-\nu) \frac{\delta \sigma_{кр}}{\alpha G R^2}, \quad (14.34)$$

$$R < R_{кр.} = \sqrt{5(1-\nu) \frac{\delta \sigma_{кр}}{\alpha G v_q}}. \quad (14.35)$$

В этих формулах δ — коэффициент температуропроводности (теплопроводность, отнесенная к удельной теплоемкости), α — коэффициент теплового расширения, ν — коэффициент Пуассона, а $\sigma_{кр.}$ и G — критическое скалывающее напряжение и модуль сдвига. В табл. 13 приведены значения $v_{кр.}$ и $R_{кр.}$ для ряда элементов.

Необходимо подчеркнуть, что, помимо верхнего предела (14.34), существует и нижний предел скорости закалки, определяемый условием замораживания дефектов. Величина этого предела $v_{мин.}$, вычисленная в соответствии с предполагаемой плотностью ловушек и подвижностью дефектов, также помещена в табл. 13¹⁾. Как правило, остается весьма узкий и малоудобный для проведения экспериментов интервал скоростей v_q между двумя граничными значениями.

Из всего сказанного становится ясно, что результаты опытов с закалкой необходимо рассматривать с большой осторожностью, особенно если не использовались образцы в виде очень тонких проволок.

Зейтц, Кёлер и Бауэрли [25] теоретически рассмотрели поведение вакансий в закаленных золотых проволоках, сделав следующие пред-

¹⁾ Вычисление $v_{мин.}$ см. также в работах [37*]. — Прим. ред.

Таблица 13

Критическая скорость закалки и критический радиус проволоки

Вещество	Коэффициент температуро-проводности δ , см ² /сек	Коэффициент линейного расширения α , 10 ⁻⁵ (°C) ⁻¹	$v_{кр.}$, 10 ⁴ °C/сек при $R=0,1$ мм	$v_{мин.}$, °C/сек	$R_{кр.}$, мм при $v_q=10^4$ °C/сек
Cu	1,00	1,8	1,7	~10 ⁴	0,13
Au	1,21	1,5	2,4	~10 ⁴	0,16
Ag	1,63	2,0	2,4	~10 ⁴	0,16
Al	0,92	2,8	1,0	~10 ⁵	0,10
Ni	0,14	1,6	0,8		0,09
Pt	0,23	1,0	2,1		0,15
Fe	0,10	1,5	0,6		0,08
Mo	0,52	0,5	1,95		0,31
W	0,62	0,5	1,1		0,33
Ge	0,28	0,7	12 ($R=1$ см)	~1	0,33
Si	0,42	0,3	42 ($R=1$ см)	~1	0,65

положения: 1) все вакансии, первоначально (до закалки) присутствовавшие в тепловом равновесии, сохраняются либо как одиночные, либо объединяются в двойные и тройные вакансии; иными словами, отсутствуют глубокие ловушки для вакансий; 2) объединяется в пары и тройки лишь малая часть вакансий (быстрая закалка); 3) отсутствует взаимодействие между дислокациями и вакансиями на расстояниях, больших по сравнению с межатомными; 4) вблизи дислокаций непрерывно устанавливается тепловое равновесие. Были решены (приближенными методами) уравнения равновесия для концентраций одиночных, двойных и тройных вакансий и найдено следующее выражение для отношения Z числа одиночных вакансий к полному числу вакансий после закалки:

$$Z = Z_0 + F \frac{e^{-Q_M/kT_q}}{v_q} (Q_M + U). \quad (14.36)$$

Здесь Z_0 — значение Z до закалки, Q_M — энергия миграции вакансий, U — энергия образования двойной вакансии, T_q — температура закалки, v_q — скорость закалки и F — медленно меняющаяся функция от $(Q_M + U)/kT_q$. В табл. 14 приведены значения доли вакансий, которые, согласно (14.36), являются одиночными до и после закалки для различных значений U и v_q при условии $Q_M=0,8$ эв (см. гл. 15).

Заметное изменение этой доли за счет ассоциации имеет место в том случае, если U больше 0,1 эв. Этот результат, а также данные их собственных опытов позволили авторам [25] заключить, что энергия ассоциации для золота не превышает весьма малого значения 0,2 эв. Обсуждение этого вывода будет проведено в гл. 15.

За последнее время было проведено большое число экспериментов (см. гл. 15, § 1, п. 4), которые достаточно четко указывают, что интерпретация Зейтцем и его сотрудниками их собственных опытов не всегда применима. В частности, данные, полученные Пансери и Федериги [20] и Уинтербергером [27] при исследовании закаленного алюминия, указывают на взаимодействии вакансий с дислокациями, что не учитывалось теорией Зейтца. Полный разбор теории завел бы нас слишком далеко;

Таблица 14

Доля вакансий, являющихся одиночными до и после закалки
золотой проволоки от 40°С

Температура закалки $T_q, ^\circ\text{C}$	Энергия ассоциации $U, \text{эв}$	Z_0 (до закалки)	Z после закалки	
			при $v_q =$ $= 3 \cdot 10^4 \text{ } ^\circ\text{C/сек}$	при $v_q =$ $= 6 \cdot 10^4 \text{ } ^\circ\text{C/сек}$
600	0,1	0,9994	0,9878	0,9878
	0,2	0,9957	0,8544	
	0,3	0,9839	0,1816	
700	0,1	0,9962	0,9551	
	0,2	0,9877	0,5542	
800	0,1	0,9900	0,8774	0,8860
	0,2	0,9711	0,1494	
900	0,1	0,9777	0,7435	0,7581
1000	0,1	0,9569	0,5751	

мы коснемся лишь некоторых интересных идей, которые выдвинули Маддин, Кульман-Вильсдорф и Кимура [19] (основываясь на своих экспериментах с медью) и Пансери и Федериги. Судьба вакансий в процессе закалки зависит от температуры закалки. При закалке от высокой температуры вакансии имеют возможность совершить большое число перескоков, что приводит к образованию наиболее стабильной конфигурации — *скоплений* вакансий, которые возникают предпочтительно вблизи дислокаций. Такие скопления могут рассасываться лишь путем самодиффузии. Закалка от более низких температур приводит преимущественно к образованию путем ассоциации большого числа двойных вакансий, которые могут мигрировать к дислокациям. К этому случаю теория Зейтца, Кёлера и Бауэрли приложима лучше всего. При закалке от еще более низкой температуры, когда концентрация вакансий очень мала, образование двойных вакансий становится маловероятным и остается лишь медленная миграция одиночных вакансий.

В согласии с этой картиной, после закалки от очень высокой температуры образуются стабильные лакуны и наблюдается небольшое увеличение сопротивления; последующий отжиг влияет весьма незначительно. Твердость оказывается повышенной при всех температурах, вплоть до таких, при которых имеет место самодиффузия. Закалка от средних температур приводит к сложным процессам отжига, в которых играют роль одиночные и двойные вакансии; твердость Cu и Al меняется лишь вблизи комнатной температуры и ниже. После закалки от низких температур процесс отжига снова упрощается, но характеризуется относительно высокой энергией активации, так как отсутствуют подвижные двойные вакансии. Можно ожидать лишь небольшого увеличения твердости.

Кульман-Вильсдорф [17] и Хирш и др. [12] предсказали, а последние экспериментально обнаружили явление превращения скоплений вакансий в подвижные дислокационные петли и другие конфигурации, которые могут действовать как источники дислокаций. Скопления вакансий в форме дисков могут образовываться, например, после закалки (по разобранной схеме), но они также могут возникать и в ходе пластической деформации. Предполагается, что избыточные вакансии скапливаются в виде дисков диаметром около 100 Å. Приближенные расчеты показывают энер-

гетическую выгоду преобразования такого диска, который в гранецентрированной кубической решетке должен располагаться в плоскости октаэдра, в петлю сидячей дислокации призматического типа (этот тип дислокаций уже упоминался в гл. 3, а более подробное рассмотрение их свойств можно найти в книге Рида [21]). Это преобразование заключается просто в захлопывании диска вакансий. Призматическая сидячая дислокация не может ни скользить, ни функционировать как источник (ее вектор Бюргерса $\frac{1}{3}a \langle 111 \rangle$ лежит вне плоскости петли). Однако расположенная в той же плоскости октаэдра частичная дислокация Шокли может легко соединяться с такой сидячей дислокационной петлей в соответствии с дислокационной реакцией

$$\frac{1}{6}a \langle \bar{2}11 \rangle + \frac{1}{3}a \langle 111 \rangle \rightarrow \frac{1}{2}a \langle 011 \rangle.$$

Таким путем сидячая дислокационная петля преобразуется в нормальную скользящую дислокацию в гранецентрированной кубической решетке. Кульман-Вильсдорф назвала эту дислокацию *R-дислокацией*. Она может служить источником новых дислокаций, так как не все части петли одинаково подвижны. Это связано с тем, что дислокационная петля замкнута; не все ее части лежат в плоскостях скольжения, в которых действуют достаточно большие напряжения. Скользящие сегменты удерживаются закрепленными, что делает петлю активным источником.

Проведенные Хиршем и др. электронно-микроскопические исследования тонких фольг подтвердили образование большого числа *R-дислокаций* в закаленном алюминии. Для золота положение несколько сложнее: сказывается различие в энергиях дефектов упаковки¹⁾.

Влияние *R-дислокаций* на твердость и сопротивление рассматривается в гл. 15.

¹⁾ В закаленной золотой фольге избыточные вакансии приводят к образованию тетраэдров, грани которых являются дефектами упаковки [38*].— *Прим. ред.*

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ РЕШЕТКИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

§ 1. Электрическое сопротивление

1. Введение

Как уже упоминалось в гл. 5, дислокации, так же как точечные дефекты, рассеивают электроны проводимости в металле, а потому обуславливают увеличение электрического сопротивления по сравнению с остаточной и тепловой частями сопротивления. Обычно предполагается, что приближенно выполняется *правило Маттисена*. Это просто означает аддитивность остаточного сопротивления металла и дополнительного сопротивления, вызванного дефектами решетки, а также независимость последнего от температуры. Правило Маттисена теоретически мало обосновано; кроме того, и экспериментально показано, что сопротивление, определяемое дефектами решетки, нельзя считать не зависящим от температуры [17, 64]. Поскольку в настоящее время вопрос этот еще не совсем ясен, мы не будем больше на нем останавливаться (см. также [40]).

Основная задача, возникающая при измерении сопротивления несовершенных металлов, состоит в разделении влияния разного рода дефектов. Если такое разделение может быть осуществлено, то оно даст много сведений о рассеянии на дефектах и, следовательно, косвенно о структуре дефектов, об электронной структуре металлов, о концентрации дефектов и об их связи с природой и интенсивностью предшествующего воздействия. Однако осуществить указанное разделение очень трудно. Для этого необходимо провести измерения как для закаленных, облученных и наклепанных металлов, так и для образцов, подвергавшихся разным сочетаниям таких воздействий. Искомые данные могут быть также получены при исследовании *возврата* электропроводности в процессе отжига. В процессе отжига сопротивление, обусловленное дефектами, исчезает (постепенно или стадийно) благодаря диффузии дефектов к поверхности образца или к внутренним стокам. Очень важно образовать дефекты в металле и измерять электрическое сопротивление при столь низких температурах (предпочтительно при температурах жидкого азота, водорода или гелия), чтобы отсутствовала неконтролируемая диффузия и все дефекты оставались в решетке. Тогда при постепенном нагреве последовательно будут исчезать различные дефекты, что в принципе дает возможность осуществить требуемое разделение.

В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением только тех экспериментов, в которых были соблюдены эти условия. Более того, мы преимущественно будем интересоваться чистыми металлами, так как соответствующие эффекты в сплавах еще более сложны вследствие протекающих

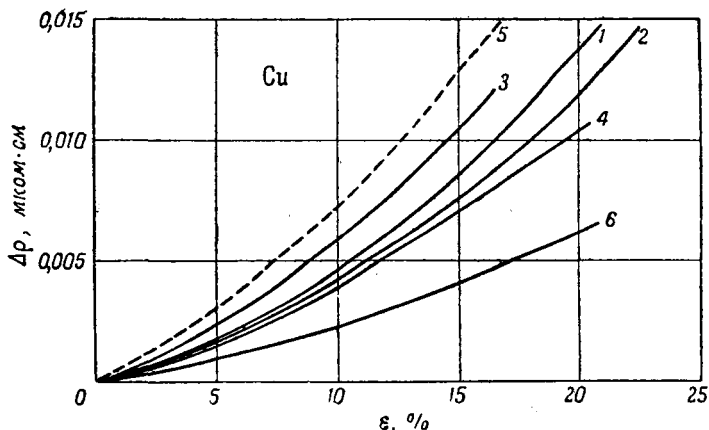
в них (при различных воздействиях) процессов упорядочения и разупорядочения. К этому вопросу мы еще вернемся в гл. 21.

Экспериментальная сторона задачи, даже для чистых металлов, к настоящему времени еще не вполне ясна. Поскольку за последнее время появился ряд обзоров в этой области [15, 21, 30, 41], мы ограничимся только традиционным случаем благородных металлов и обсудим здесь лишь важнейшие работы.

2. Сопротивление наклепанных кристаллов меди и благородных металлов

Работы до 1953 г. достаточно полно освещены в обзоре Брума [15]. На фиг. 78 представлены наиболее важные данные, относящиеся к поликристаллической меди (полученные до 1956 г.).

Чтобы облегчить обработку и сравнение полученных результатов, ван Бюрен [20] сделал попытку описать экспериментальные данные



Ф и г. 78. Зависимость удельного сопротивления медных проволок от деформации растяжения.

Отложены абсолютные величины дополнительного удельного сопротивления в зависимости от средней деформации сдвига; измерения сопротивления проводились при 78° К или ниже. Кривые построены: 1 — по данным [73]; 2 — [35, 36]; 3 — [6]; 4 — [1]; 5 — [78]; 6 — [21].

с помощью простой формулы типа (14.1), в которой содержится всего два параметра. Это удалось осуществить в случае не очень сильно деформированных металлов. В табл. 15 приведены значения A и p , вычисленные по существующим данным для чистых металлов (поликристаллические образцы).

Блюитт, Колтмен и Редмен [10] исследовали зависимость удельного электрического сопротивления монокристаллов меди от величины деформации при гелиевых температурах.

Полученные результаты могут быть представлены эмпирической формулой

$$\Delta\rho = 0,01\varepsilon^2. \quad (15.1)$$

Таким образом, в то время как для поликристаллов p заключено между 1,4 и 1,5 и A приблизительно равно 0,1 мком·см, для монокристаллов имеет место квадратичная зависимость от деформации и значительно меньшая величина A .

Таблица 15

Параметры A и ρ [см. формулу (14.1)], характеризующие зависимость удельного электрического сопротивления чистых поликристаллических благородных металлов и меди, деформированных при низких температурах, от величины деформации

Металлы		Температура деформации, °K	A , мком·см	ρ	Литература
Технически чистая медь		78	0,14	1,51	[63]
			0,16	1,43	[61]
			0,09	1,3	[73]
			0,10	1,4	[1]
			0,07	1,49	[21]
Технически чистая медь		20	0,07	1,7	[21]
99,998% Cu		78	0,09 ₅	1,3 ₅	[21]
99,998% Cu		20	0,05	1,48	[21]
99,98% Ag		78	0,14	1,53	[66]
99,99% Ag		78	0,10	1,4	[1]
99,99% Ag		78	0,05 ₅	1,15	[21]
99,99% Ag		20	0,04 ₅	1,23	[21]
99,98% Au		78	0,13	1,52	[66]
99,99% Au		78	0,07	1,4	[1]

В некоторых сплавах при наклепе происходит уменьшение электрического сопротивления [57]. Этот эффект, по-видимому, связан с другими особенностями сопротивления таких сплавов: существованием минимума сопротивления в области гелиевых температур и процессами разупорядочения.

Полученные экспериментальные данные можно сравнить с теоретическими значениями, вычисляемыми из теоретических величин сечения рассеяния на дефектах (см. гл. 5, § 1) и теоретически ожидаемых концентраций (см., например, табл. 7). Экспериментально наблюдаемые зависимости ($\sim e^{3/2}$ и e^2) могут быть одинаково хорошо объяснены в рамках любой из трех моделей, рассмотренных в гл. 7, и в настоящее время нет оснований отдать предпочтение какой-либо одной модели. Если принять, что точечные дефекты образуются ступеньками движущихся дислокаций, а дислокации — источниками Франка — Рида, то для получения численного согласия концентрация источников должна быть равной приблизительно 10^{10} см^{-3} , т. е. вполне разумному значению.

Другие результаты, обсуждаемые в следующих пунктах, приводят нас к выводу, что в ряде металлов дислокации и точечные дефекты вносят примерно равный вклад в величину сопротивления. Сечение рассеяния на дислокациях уже рассматривалось в гл. 5. Для объяснения только что упомянутого равенства надо предположить, что либо это сечение занижено примерно в 10 раз, либо истинная концентрация вакансий много ниже, чем это следует из теории. Формула Джонгенбургера (см. гл. 5, § 1) для сечения рассеяния вакансиями, по-видимому, верна с точностью до коэффициента 2 или 3, а в меди атомы в межузлиях рассеивают по крайней мере так же эффективно, как вакансии (см. гл. 5). Поэтому, только приняв,

что эффективность образования вакансий при движении пересекающихся дислокаций значительно меньше единицы (в среднем лишь несколько процентов), мы сможем отнести обнаруженные изменения сопротивления за счет точечных дефектов, образующихся при взаимодействии дислокаций.

Такое решение рассматриваемой дилеммы представляется автору настоящей книги весьма неудовлетворительным [19] по целому ряду причин, перечисленных ниже. Мы считаем, что теоретическое значение сечения рассеяния электронов проводимости на дислокациях рассчитано неверно (допущена ошибка примерно в 10 раз). Это подтверждается недавними вычислениями Зегера [88].

Чтобы определить отдельно плотность дислокаций, необходимо в принципе измерить *анизотропию* электрического сопротивления монокристалла меди на стадии легкого скольжения. Такая анизотропия должна иметь место в том случае, если значительная часть дополнительного сопротивления обусловлена дислокациями, так как именно они рассеивают анизотропно (см. гл. 5, § 1, п. 2). Однако с точностью до 1% обнаружить анизотропию не удалось [16, 94]. Это и не удивительно, поскольку в упомянутых опытах в процессе деформации возникали дислокации различного вида (краевые, винтовые и смешанные); поэтому в целом анизотропия могла практически отсутствовать. Необходима особая тщательность эксперимента, чтобы получить такое распределение дислокаций, которое дало бы возможность обнаружить анизотропию при макроизмерениях.

3. Рост сопротивления при облучении

Экспериментальные данные (полученные вплоть до 1955 г.) об изменении сопротивления *облученных* металлов собраны в обзоре Глена [41]; некоторые новые результаты приведены в [46], а также в оригинальных работах. Ограничиваясь только случаем благородных металлов при очень низких температурах, мы можем сказать, что (за исключением так называемого радиационного отжига при больших дозах облучения) добавочное сопротивление всегда строго пропорционально полному потоку бомбардирующих частиц. Заметим, что большинство авторов указывают только относительное изменение сопротивления. Данные, опубликованные до 1955 г., приведены в табл. 13 (в основном по Глену), а некоторые результаты, полученные Блюиттом и др. [9], представлены на фиг. 79. Причина больших расхождений между результатами для различных металлов пока еще не ясна.

Лишь немногие измерения позволяют определить абсолютные значения числа точечных дефектов, образующихся в процессе облучения, ибо большинство исследований проводилось при слишком высокой температуре, где могли сказываться явления возврата. Было отмечено [23, 24] увеличение удельного сопротивления меди на $0,23 \text{ мком} \cdot \text{см}$ после облучения в циклотроне при 78° К потоком $1,1 \cdot 10^{17} \text{ дейтрон/см}^2$ с энергией 12 Мэв . Блюитт и др. [10] при облучении в реакторе того же металла при 17° К (суммарный поток составлял около $10^{17} \text{ нейтрон/см}^2$) обнаружили увеличение сопротивления всего на $0,0043 \text{ мком} \cdot \text{см}$. Эгген и Лаубенштейн [38] бомбардировали медь *электронами* с энергией $0,81 \text{ Мэв}$ (поток равнялся $4,5 \cdot 10^{18} \text{ электрон/см}^2$) при температуре ниже 150° С и нашли, что сопротивление увеличилось на $0,0044 \text{ мком} \cdot \text{см}$. В указанных трех случаях наблюдавшееся увеличение сопротивления значительно меньше теорети-

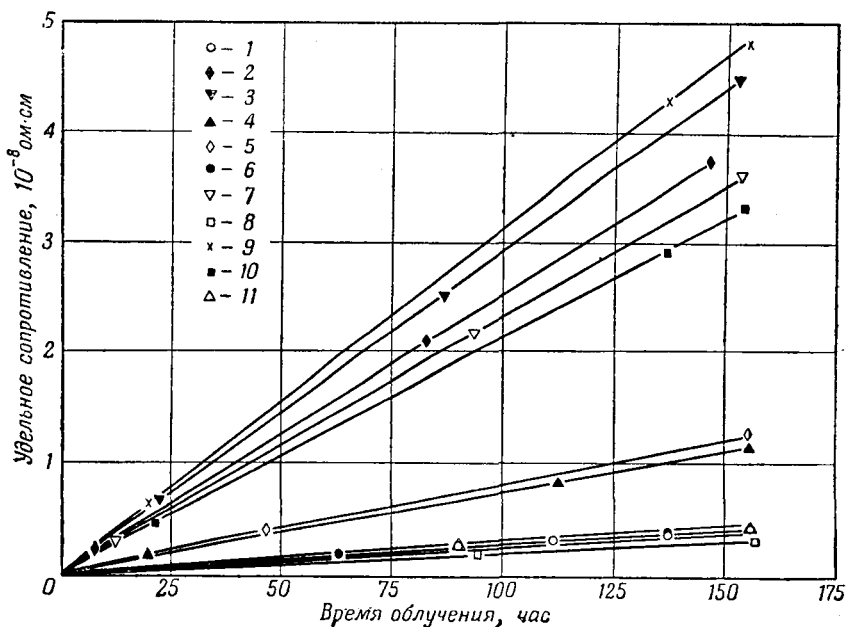
Таблица 16

Относительное изменение сопротивления чистых металлов при облучении при низких температурах

Тип частиц	Энергия частиц, Мэв	Температура, °K	Металл	Суммарный поток, см ⁻²	Увеличение сопротивления (при температуре облучения, если специально не оговорено другое)	Литература
α	33	120	Al, Cu		Большое	[67]
p	130	300	W	10^{16}	0,49%	[77]
p	260	300	W	10^{16}	0,32%	[77]
p	410	300	W	10^{16}	0,71%	[77]
d	10	170	Mo		300% (при 1,2° K)	[80]
d	12	12	Cu, Ag, Au	$1,1 \cdot 10^{17}$	13—15%	[23]
d	12	93	Cu	$1,1 \cdot 10^{17}$		[74]
n	Реактор	300	W	10^{19}	10%	[37]
n	Реактор	300	Mo	10^{19}	7%	[37]
n	Реактор	300	Pt	10^{19}	1% (несомненно, происходит не-который отжиг)	[37]
n	Реактор	78—120	Cu	$1,1 \cdot 10^{19}$	20% (при 78° K)	[68]
n	Реактор	78—120	Al	$1,1 \cdot 10^{19}$	33% (при 78° K)	[68]
e	~1	93	Cu			[38]
e	1,25	80	Cu	$3 \cdot 10^{18}$	31% (при 40° K)	[69]
e	1,35	<10	Cu очищен зонным плавле- нием	10^{17}	$8 \cdot 10^{-10}$ ом·см	[100]
e	0,7—1,35	12		$1—2 \cdot 10^{18}$	10^{-10} ом·см	[25]

ческого значения, вычисляемого из сечения рассеяния на точечных дефектах и их концентраций, рассчитанных в предыдущей главе. Расхождение характеризуется следующими коэффициентами: 6,3 — в случае дейтронов, 10—12 — в случае нейтронов и 2,5 — при облучении потоком электронов (если считать, что в меди 1% френкелевских пар в среднем увеличивает сопротивление на 3,7 мком·см). Последующие эксперименты также обнаружили расхождения с теорией в пределах от 3 до 20 раз. Оценка Джонгенбургера [47] и расчеты Оверхаузера и Гормана [75] приводят к большей величине сопротивления, вызванного дефектами, а именно 5—10 мком·см на 1% дефектов; при этом расхождение с экспериментом уменьшается, но тем не менее в случае нейтронов остается расхождение в 5 раз. Из всего сказанного следует, что либо теория смещений Зейтца — Кёлера приводит к завышенным концентрациям точечных дефектов (во всех трех случаях), либо неправильно вычисляется сечение рассеяния, либо, наконец, даже при гелиевых температурах происходит процесс возврата (путем рекомбинации). В настоящее время представляется, что только первая из этих возможностей приемлема для объяснения указанного расхождения.

Зегер отметил [87], что значительная часть дефектов по Френкелю, образующихся в процессе облучения, может быть механически неустойчивой, например, вследствие очень малого расстояния между дефектами. В таком случае возможна рекомбинация даже при гелиевых температурах.



Ф и г. 79. Влияние нейтронного облучения на удельное сопротивление некоторых металлов (Блюитт и др. [9]).

Облучение производилось в графитовом реакторе Окриджской национальной лаборатории при 18°K . Экспериментальные точки соответствуют: 1 — медь, поликристалл; 2 — цинк; 3 — Cu_3Au (разупорядоченный); 4 — алюминий; 5 — никель; 6 — медь, наклепанный монокристалл; 7 — железо; 8 — золото; 9 — Cu_3Au (упорядоченный); 10 — кобальт; 11 — латунь.

Большее расхождение между опытом и теорией при облучении тяжелыми частицами Зегер связывает с образованием в этом случае скоплений дефектов и пиков.

4. Изменение сопротивления при закалке

Кауфман и Кёлер [50] проводили закалку золотых проволок в потоке гелия и измеряли рост сопротивления в зависимости от температуры закалки. Если считать, что «закачиваются» все равновесные дефекты, то отсюда можно найти их энергию образования. Эти опыты были впоследствии повторены: сначала теми же авторами [51], а несколько позже Бауэрли и др. [5], которые в качестве охлаждающей среды использовали воду. Лазарев и Овчаренко [58] провели такой же эксперимент, но закалку производили при еще меньших скоростях. Брэдшоу и Пирсон [12] осуществили подобную закалку для проволок из золота, платины и алюминия, а Пансери и Федериги [76] провели тщательное исследование закаленного алюминия. Подобным же способом была исследована медь [2]. Данные этих и некоторых других работ сведены в табл. 17.

Энергия образования точечных дефектов (вакансий для всех упомянутых металлов) при закалке определяется указанным способом обычно достаточно точно. Однако в других отношениях применение этого метода связано с определенными трудностями. Мы кратко остановимся на одной из упомянутых трудностей, имеющей отношение к сложным процессам возврата.

Таблица 17

Энергии образования и миграции дефектов, рассчитанные по увеличению удельного сопротивления металлов после закалки

Металл	Закалки		Энергия образования дефектов, эв	Энергия миграции, эв	Литература
	от T_q , °C	до T_f , °C			
Cu	600—800	20	1,0	1,3	[2]
Au	600—900	—190	1,28—1,1	0,68	[51]
Au	500—900	20	1,02	0,66	[5]
Au	500—900	20	0,79	0,52	[58]
Au	900	2	0,95	0,68	[12]
Pt	900	20	1,2	1,1	[58]
Pt	1200—1400	2	1,4	1,1	[12]
Pt	900—1400	20	1,20	1,13—1,48	[3]
Al	360—530	2	0,76	0,44	[12]
Al	~500	20	0,79	0,52	[93]
Al	~500	20		0,58 и 0,37	[102]
Al	~420	2	0,76		[76]
Cu ₃ Au	450	20		1,2	[13]
Сплав Pt—Rh	1200—1400	2	как Pt	как Pt	[12]
Сплав Pt—Au	1200	2	как Pt	как Pt	[12]
Au—Cd	450	40	0,38	0,58	[101]

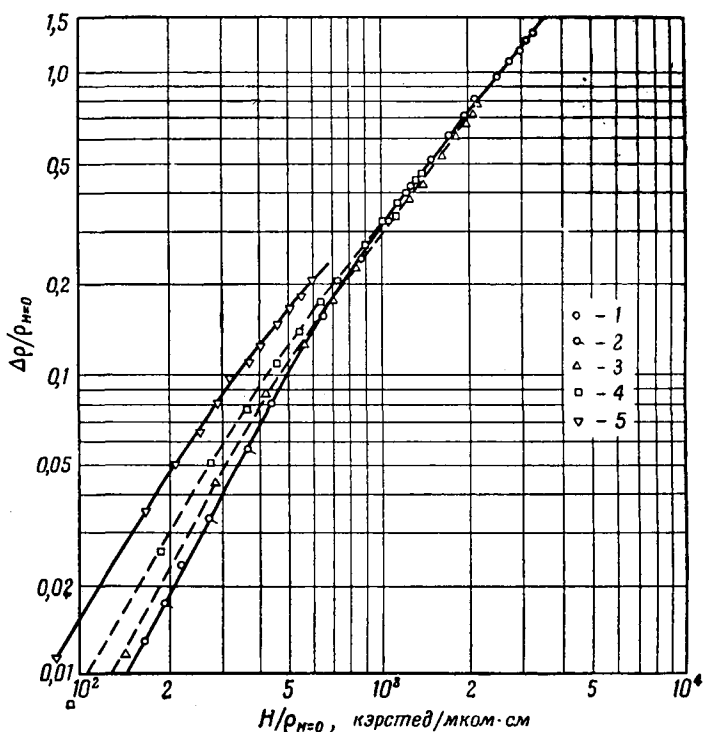
Джонгенбургер [47] сравнил ряд ранних результатов и, кроме того, сопоставил их с косвенными определениями сопротивления, обусловленного дефектами. Эти последние определения основывались на измерении отклонений ряда физических величин: сопротивления, теплового расширения и других — от их теоретического значения вблизи температуры плавления. Теоретические значения для чистых металлов могут быть рассчитаны по обычной теории Грюнайзена. При этом постулируется, что наблюдаемые отклонения определяются точечными дефектами, находящимися в тепловом равновесии. Мы приведем лишь основные результаты; подробности читатель может найти в работе Джонгенбургера.

Равновесная концентрация вакансий вблизи точки плавления для меди и золота может быть определена из значений сопротивления путем экстраполяции. Оказалось, что эти концентрации существенно (в 10—20 раз) больше, чем это следует из опытов по закалке. Энергия образования дефектов, вычисляемая по данным этих двух типов экспериментов, также оказывается различной: меньшее значение получается из высокотемпературных опытов (0,8 эв для золота; ср. с табл. 17). Все это говорит об очень плохом соответствии между двумя указанными экспериментальными методами. Имеются основания полагать (см. гл. 14, § 2, п. 3), что в закаленных образцах измеряется не исходная концентрация вакансий, а концентрация смеси вакансий, пар вакансий и т. п. и что часть этих дефектов исчезает в процессе закалки. Возражение же против высокотемпературных опытов состоит в том, что сравнение опытных и теоретических значений физических величин достаточно условно, поскольку при высоких температурах нет точных данных ни для тех, ни для других.

Особо интересные выводы могут быть сделаны из результатов исследования возврата сопротивления закаленных образцов. Этот вопрос рассматривается в § 5.

5. Изменение сопротивления в магнитном поле при наклепе

Ван Бюрен [20] и Джонгенбургер [49] исследовали изменение электрического сопротивления наклепанных поликристаллических проволок меди, серебра, золота и алюминия в сильном поперечном магнитном поле. Зависимость относительного увеличения сопротивления, вызванного приложенным магнитным полем, от величины напряженности магнитного поля (отнесенной к сопротивлению в нулевом поле) показывает, что примеси и другие точечные дефекты не меняют вида так называемой «диаграммы



Ф и г. 80. Относительное изменение удельного электрического сопротивления поликристаллической меди (99,998%) при 20° К в магнитном поле $\Delta\rho/\rho(0)$ в зависимости от приведенной напряженности поля $H/\rho(0)$ (логарифмический масштаб).

1 — $\varepsilon=0$; 2 — проволока; с примесями (для сравнения); 3 — $\varepsilon=5,2$ и 4 — $\varepsilon=9,6\%$ (в двух последних случаях деформирование производилось при 20° К); 5 — протяжка при 20° С от 0,5 до 0,2 мм. диаметра. Пластическая деформация приводит к росту сопротивления в магнитном поле, а примеси не оказывают на него влияния.

Кёлера», а дислокации, напротив, значительно изменяют положение кривой Кёлера. Знак изменения оказывается различным для разных металлов и, кроме того, зависит от температуры. Однако в случае достаточно низких температур (по отношению к дебаевской температуре вещества) смещение всегда направлено в сторону возрастания сопротивления в магнитном поле. Смещение кривой Кёлера возрастает со степенью наклепа, достигая насы-

щения при 50-процентной деформации. В сильных магнитных полях эффект не наблюдается. Некоторые экспериментальные результаты (для меди) представлены на фиг. 80.

Влияние дислокаций, очевидно, сказывается в увеличении в магнитном поле «приведенного сопротивления» по крайней мере при низких температурах. Этот эффект, по-видимому, отчасти вызван анизотропией рассеяния на дислокациях, а отчасти искажением энергетического спектра электронов проводимости, обусловленным дальним полем напряжений вокруг этих дефектов. Ван Бюрен [21] показал, что в первом приближении первая причина приводит к увеличению приведенного сопротивления в магнитном поле, причем это увеличение соответствует наблюдаемому порядку величины. (Рассеяние на дислокациях в этом приближении характеризуется анизотропным временем релаксации.) Что касается второго фактора, то соответствующие расчеты пока еще отсутствуют. На первый взгляд кажется, что он может как увеличивать, так и уменьшать сопротивление.

§ 2. Теплопроводность решетки

1. Теоретическое введение

Теоретическое рассмотрение теплопроводности металлов и других твердых тел много сложнее, чем соответствующий анализ электропроводности. Поэтому изучение влияния дефектов решетки на теплопроводность не ведется так широко, как для случая электрического сопротивления. Тем не менее в последние годы было показано, что при измерении теплопроводности удачно выбранных материалов (при очень низких температурах: между 1 и 100° K) могут быть получены ценные сведения о концентрации дефектов. Более того, этим методом удастся осуществить *разделение* эффектов, вызываемых дислокациями, дефектами упаковки и точечными дефектами.

Такое разделение может быть достигнуто лишь в случае успешного исключения электронной части теплопроводности, так как влияние дефектов сказывается в основном на теплопроводности *решетки*. Дислокации и другие дефекты играют относительно большую роль при рассеянии фононов (волн решетки), чем при рассеянии электронов. Именно это делает исследование теплопроводности столь важным средством изучения дефектов и в то же время определяет пределы его применимости. Рассматриваемый метод может быть применен лишь в случае, когда электроны вносят очень малый вклад в величину теплопроводности, т. е. в случае *изоляторов, металлических сплавов* с большим остаточным сопротивлением (которое отсутствует у чистых металлов), *полупроводников* и *сверхпроводников*.

Клеменс [55] теоретически рассчитал сечения рассеяния фононов различными возможными дефектами кристаллов. Это рассеяние описывается временем релаксации τ , которое определяет время возврата в равновесное состояние возмущенной функции распределения фононов (функции распределения фононных возбуждений) в пространстве импульсов. Если разупорядоченная область вокруг дефекта является сферической и простирается на малое число межатомных расстояний (т. е. мала по сравнению с длиной волны фононов $hc/k\theta_D$, где θ_D — дебаевская температура, а c — скорость звука), то применимы формулы обычного релеевского рассеяния, для которого время релаксации τ обратно пропорционально чет-

вертой степени частоты ν . Дислокации не могут быть аппроксимированы узкой цилиндрической разупорядоченной областью, так как их дальнее поле деформаций оказывается по ширине такого же порядка, что и длина волны. Тогда вместо пропорциональности $\tau \sim \nu^{-4}$, как это наблюдается при рэлеевском рассеянии, для указанного поля деформаций имеет место закон $\tau \sim \nu^{-1}$. Плоские дефекты, подобные границам зерен и дефектам упаковки, описываются временем релаксации, не зависящим от частоты.

Температурный ход коэффициента теплопроводности κ непосредственно связан с частотной зависимостью времени релаксации процессов рассеяния, поскольку выполняется следующее соотношение:

$$\kappa = \alpha \int_0^{\infty} S c^2 \tau \frac{dk}{d\nu} d\nu, \quad (15.2)$$

где α — численный коэффициент (равный $1/3$ для изотропных кристаллов), S — удельная теплота, переносимая волной решетки с импульсом k , c — групповая скорость этих волн и ν — их частота. Все перечисленные величины зависят как от частоты, так и от температуры. Легко показать, что если $\tau \sim \nu^{-n}$, то после интегрирования получаем

$$\kappa \sim T^{3-n}. \quad (15.3)$$

Теперь мы можем составить схему температурной зависимости коэффициента теплопроводности (табл. 18). Поэтому, изучая *температурную*

Таблица 18

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности, обусловленная дефектами решетки

Рассеивающий объект	Температурная зависимость коэффициента теплопроводности
Совершенный кристалл (изолятор) $T < \theta_D$	$\kappa \sim T^3$ до достижения максимума
Совершенный кристалл (изолятор) $T > \theta_D$	$\kappa \sim T^{-1}$
Совершенный кристалл (металл) $T < \theta_D$	$\kappa \sim T^2$ до достижения максимума
Совершенный кристалл (металл) $T > \theta_D$	$\kappa \sim \text{const}$
Точечные дефекты	$\kappa \sim T^{-1}$
Дислокации	$\kappa \sim T^2$
Дефекты упаковки	$\kappa \sim T^3$
Границы зерен и поверхности раздела	$\kappa \sim T^3$

зависимость теплопроводности решетки в кристаллах, содержащих дефекты, мы можем получить данные о природе и числе дефектов, имеющих в кристалле. В табл. 18 включены также данные о температурной зависимости κ совершенных кристаллов. При очень низких температурах для изоляторов κ определяется температурным ходом теплоемкости и изменяется, следовательно, пропорционально T^3 . Рассеяние на границах образца также может играть роль; оно оказывается тоже пропорциональным T^3 . Теплопроводность достигает максимума при повышении температуры, а затем спадает обратно пропорционально T . Обычно в металлах

главным фактором является фонон-электронное взаимодействие, которое приводит при низких температурах к квадратичной зависимости κ от T . Несомненно, что доля, вносимая электронами в величину теплопроводности (на чем мы здесь останавливаться не будем), нарушает указанные зависимости как при низких, так и при высоких температурах.

В сверхпроводящем состоянии электронная часть теплопроводности, естественно, сильно уменьшена и, кроме того, значительно меньшую роль играет рассеяние фононов электронами. Поэтому теплопроводность может как увеличиваться, так и уменьшаться, причем, что для нас важно, остается только решеточная часть теплопроводности. В идеальном сверхпроводнике электронная часть теплопроводности должна равняться нулю и $\kappa \sim T^3$.

Теоретически вычисленные температурные зависимости теплопроводности часто не вполне согласуются с экспериментом. Это связано с большим числом не учитываемых при расчетах явлений, влияющих на движение и рассеяние фононов, которые мы здесь рассматривать не будем (см. работы Клеменса [55, 56]).

2. Экспериментальные данные

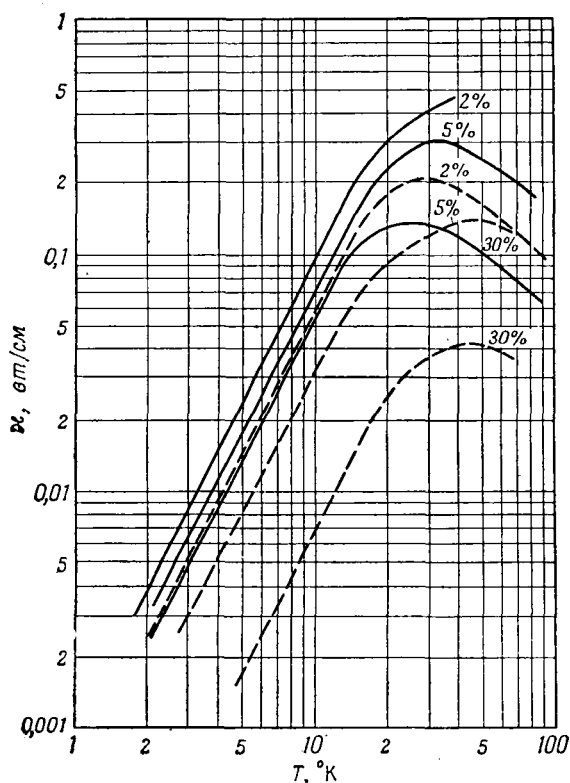
В ряде работ исследовался температурный ход теплопроводности металлических сплавов при температурах жидкого гелия. На фиг. 81 приведены подобные данные для α -латуни [53]. Для хорошо отожженных образцов κ ниже 20°K оказалось пропорциональным T^2 . Пластическая деформация (растяжение при комнатной температуре) приводит к аналогичной зависимости ($\sim T^2$), однако теплопроводность значительно уменьшается; последнее было отнесено за счет дислокаций. Клеменс [56] рассчитал сечение рассеяния фононов на дислокациях (см. гл. 5); для меди $\kappa_{\text{дискл.}} = 5 \cdot 10^8 T^2/N$, где N — плотность дислокаций. По этому соотношению была вычислена плотность дислокаций, отвечающая наблюдаемому уменьшению теплопроводности латуни: около 10^{11} см^{-2} с 2% Zn и $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ с 30% Zn. Приведенные величины представляются достаточно разумными.

Рассеяние на точечных дефектах при высоких температурах должно быть пропорционально T^{-1} и возрастать со степенью пластической деформации. Недавно Розенберг и Лумер [82] количественно исследовали плотность дислокаций в латуни в зависимости от содержания цинка и степени пластической деформации. Они обнаружили, что на первых стадиях деформирования плотность дислокаций возрастает приблизительно пропорционально деформации в степени $3/4$; это согласуется с формулой Ван Бюрена (6.8) (выведенной в предположении, что возникновение точечных дефектов ограничивает возможность расширения дислокационных петель). Абсолютное значение плотности дислокаций более или менее соответствовало ожидаемому порядку величины. При увеличении содержания цинка плотность достигает своего насыщения при меньшей степени деформации, а кривые зависимости κ от T имеют вид, свидетельствующий о присутствии дефектов упаковки. Эти результаты находятся в согласии с идеями Зегера, изложенными в гл. 8; увеличение содержания цинка приводит к меньшим энергиям дефектов упаковки и к большей ширине расщепленных дислокаций.

Менделсон [72] исследовал в сверхпроводящем состоянии свинец (кубическая гранецентрированная решетка) и ниобий (кубическая объемно-центрированная решетка); он обнаружил значительное увеличение тепло-

проводности решетки после деформации. При этом в случае свинца формула ван Бюрена также хорошо согласуется с экспериментом; однако для ниобия плотность дислокаций, вычисленная из экспериментальных данных, оказалась много больше теоретического значения. Естественно, что сечение рассеяния в этом случае нельзя точно определить.

Кемп, Клеменс и Тейнш [52] исследовали в процессе отжига теплопроводность деформированной латуни, а также выделение скрытой энергии, возврат электрического сопротивления и плотность (см. § 3). Они исследовали явление возврата только при температурах выше комнатной и обнаружили значительное выделение энергии в процессе отжига при 250° С и лишь очень небольшое изменение теплопроводности. Напротив, при



Ф и г. 81. Теплопроводность решетки отожженной (сплошные линии) и наклепанной (пунктирные линии) α -латуни в зависимости от температуры (Кемп и др. [53]).

Цифрами у кривых обозначено содержание цинка.

400° С теплопроводность существенно меняется, что свидетельствует об уменьшении плотности дислокаций и, возможно, других дефектов. Этот вывод хорошо согласуется с предполагаемым механизмом возврата, рассматриваемым в § 5.

Исследование дефектов решетки на основе измерения теплопроводности пока находится лишь в начальной стадии, однако можно ожидать, что на этом пути в самое ближайшее время будут получены важные результаты.

§ 3. Энергия, запасаемая при наклепе, облучении и закалке

Процесс наклепа производится за счет работы внешних сил, т. е. на деформирование затрачивается определенная энергия. Основная часть затраченной энергии тем или иным путем переходит в тепло и теряется. И только несколько процентов *запасаются* в виде искажений и дефектов решетки¹⁾. Как уже отмечалось в гл. 7, в металлах практически вся запасенная энергия деформации расходуется на образование дефектов решетки или на увеличение энергии их взаимодействия. Зная энергию образования таких дефектов, мы можем из калориметрических измерений [11, 22] оценить их концентрацию. Как и эксперименты с электропроводностью, эти измерения также должны проводиться при низких температурах. Деформирование образцов тоже следует осуществлять при низких температурах во избежание отжига точечных дефектов. Тиченер и Бивер [97] дали достаточно полный обзор экспериментальных данных, опубликованных вплоть до 1958 г.

Энергия в твердом теле запасается (путем образования дефектов решетки) не только при наклепе, но также и при облучении. Доля запасаемой энергии в последнем случае еще меньше, чем при наклепе (около 0,01%), так как практически вся энергия переходит в кинетическую энергию атомов решетки, т. е. в тепло. Однако в то время как при деформировании металлов полная энергия на единицу объема (напряжение, умноженное на деформацию) составляет величину порядка $1-100 \text{ кал/см}^3$, полная кинетическая энергия, сообщаемая металлу при облучении в реакторе быстрыми нейтронами дозой порядка $10^{19} \text{ нейтрон/см}^2$, много больше, а именно около 10^6 кал/см^3 . Поэтому абсолютная величина запасенной энергии в облученных металлах также много больше; она может достигать нескольких килокалорий на моль. При закалке также запасается энергия в виде дефектов решетки, однако экспериментальное определение столь малых величин сопряжено с большими трудностями.

Измерения запасенной энергии приобретают особую ценность, если они сочетаются с измерениями электрического сопротивления того же образца [11]. В этом случае можно определить такую важную характеристику, как «сопротивление на 1 кал/г запасенной энергии» [74]. Зегер [85] показал, что указанная величина характеризует тип дефектов, обуславливающих наблюдаемое явление. Измерения такого рода обычно сочетаются с исследованием явлений возврата, на которых мы остановимся в § 5. Подробности можно найти в уже цитированном обзоре.

§ 4. Изменение объема и параметра решетки

Облучение, наклеп и закалка приводят в результате возникновения дефектов решетки к небольшим изменениям параметра решетки и объема материала. При этом линейные размеры изменяются лишь на несколько сотых процента, так что соответствующие измерения очень трудны. Наиболее интересные результаты могут быть получены при соче-

¹⁾ Иногда эту долю запасенной энергии называют латентной, или скрытой, тепловой деформирования. В работах Хоткевича и др. [103*] показано, что при низких температурах в процессе деформации запасается в некоторых случаях почти вся затрачиваемая энергия. — *Прим. ред.*

тании дилатометрических исследований с рентгеновскими определениями параметра решетки.

Если объяснять объемное расширение в процессе облучения образованием дефектов по Френкелю, каждый из которых прибавляет примерно 1 атомный объем (см. ниже), то неизменно оказывается, что концентрация этих дефектов в 10—20 раз ниже теоретического значения по Зейтцу и Кёлеру [91]. С аналогичным расхождением мы уже сталкивались в § 1, п. 4. Симмонс и Баллуффи [92], а также Вук и Уэрт [99] провели дилатометрические и рентгенографические исследования меди, облученной дейтронами, и обнаружили, что относительное удлинение и изменение параметра решетки равны между собой. Более того, обнаружился удивительный параллелизм в явлениях восстановления этих изменений и восстановления сопротивления (см. § 5). Такер и Сампсон [98] показали, что атомы в межузлиях значительно больше изменяют параметр решетки, чем вакансии, и уже столь малые концентрации межузельных атомов, как 0,01%, могут быть определены рентгенографическими методами. Теория, изложенная в гл. 2, не позволяет достаточно надежно количественно определить изменения объема и параметра решетки в зависимости от концентрации точечных дефектов, поскольку оценить релаксацию решетки вблизи дефектов весьма трудно. В последнее время (Тевордт [96], а также Зегер и Манн¹) в качестве наиболее вероятной величины для расширения решетки меди получено значение 1,3 атомного объема на один дефект по Френкелю.

Вопрос о влиянии дислокаций на объем кристалла служит предметом острой полемики. Не только поле деформаций, но и дислокационное ядро может приводить к изменению объема. Используя методы нелинейной теории упругости, Зегер и Хаазен [89] показали, что одному атомному расстоянию вдоль линии дислокации отвечает увеличение объема кристалла на один атомный объем (см. гл. 16).

§ 5. Термический возврат эффектов, вызванных дефектами решетки

1. Обзор данных

Исследованиям изменения физических свойств металлов в процессе температурного отжига посвящено огромное число работ. Некоторые подробности можно найти в обзорах Брума [15], Глена [41], ван Бюрена [21] и др. Приближенную классификацию процессов возврата для меди и золота (наиболее подробно исследованных металлов) можно провести в соответствии со схемой, приведенной в табл. 19 и на фиг. 82.

Медь и золото обнаруживают, если судить по последним данным, полное соответствие процессов возврата, включая даже интервалы температур каждой стадии (за исключением стадии IV). Поэтому в данной таблице и на фиг. 82 приводятся общие данные для этих двух металлов; там же даются отдельные сведения и о других металлах.

Как следует из таблицы, восстановление электрического сопротивления наклепанных металлов проходит в четыре более или менее определенных стадии, которые мы соответственно обозначили II, III, IV и V. В облученных металлах стадия IV выражена очень слабо или вовсе отсутствует. Однако при облучении быстрыми частицами всегда четко выражена низко-

¹) Seeger, Mann, неопубликованная работа. (См. также [104*].—Прим. ред.)

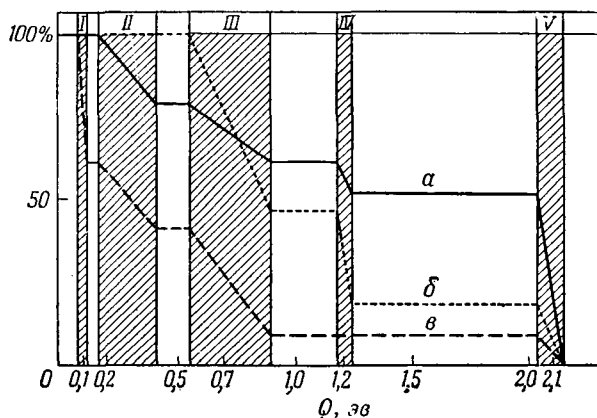
Таблица 19

Восстановление физических свойств меди и золота в процессе возврата

	Стадии восстановления, %				
	I	II	III	IV	V
Возврат электропроводности после наклепа, %	0	20, постепенно	20	10	50
Возврат электропроводности после облучения нейтронами или дейтронами, %	40	20, постепенно	30	0	10
« « после облучения электронами, %	90	10	мало	5	5
Возврат электропроводности после закалки, %	Не исследовалась	0	60	30	20
Возврат электросопротивления в магнитном поле после наклепа, %	Не исследовалась	0 (30; только серебро)	0	0	100
Выделение запасенной энергии после наклепа, %	0	~40	~30	10 (никель)	10
Выделение запасенной энергии после облучения, %	25	25	30	10	10
Возврат параметра решетки после облучения дейтронами, %	60	0—10	20	0	10
Возврат объемного расширения после облучения дейтронами, %	60	0—10	20	0	10
Энергия активации для Cu (приблизительно)	0,1—0,2 эв	0,2—0,5 эв	0,7 эв	1,2 эв	2,1 эв
Температурный интервал	30—40° К	90—200° К	210—320° К	~400° К	>500° К
Кинетика	2-го порядка или сложная тонкая структура		2-го порядка + дислокационные эффекты	Диффузия	1-го порядка

температурная стадия возврата — стадия *I*, которая отсутствует в наклепанных материалах. В меди, облученной потоком электронов, наблюдается почти полный отжиг дополнительного сопротивления при температурах ниже 100° К, т. е. на стадии *I*, однако эта стадия может быть подразделена по меньшей мере на пять этапов («подстадий») [27]. При отжиге закаленных металлов обнаружены только стадии *III*, *IV* и *V*.

Электрическое сопротивление в магнитном поле наклепанных металлов полностью восстанавливается на стадии *V*, в то время как стадии *II*—*IV* отсутствуют. Стадия *I* не исследовалась, однако поскольку эта стадия не наблюдается при восстановлении сопротивления в отсутствие поля, то есть все основания считать, что ее не должно быть и при восстановлении сопротивления в магнитном поле. В одном случае (серебро)



Ф и г. 82. Схема, иллюстрирующая процесс восстановления электрического сопротивления благородных металлов в процессе возврата.

Кривые получены: α — после наклепа; δ — после закалки; ϵ — после облучения. Пять стадий восстановления (*I*, ..., *V*) характеризуются более или менее четко определенными энергиями активации Q . Между этими стадиями также часто наблюдается постепенный возврат.

было замечено значительное увеличение сопротивления в магнитном поле на стадии *II* [49]. Выделение запасенной энергии еще не исследовано так тщательно по стадиям, как восстановление проводимости. Установлено [9], что при выделении запасенной энергии в облученных металлах стадия *I* практически отсутствует. Стадия *IV* была обнаружена в никеле [11]. Стадия *V* имеет большой удельный вес в наклепанных металлах и, возможно, в облученных телах. Согласно Симмонсу и Баллуффи [92], восстановление параметра решетки в облученной дейтронами меди точно соответствует восстановлению электропроводности. Восстановление объемных изменений также подчиняется этой закономерности [99].

С каждой из стадий процесса возврата могут быть с большим или меньшим успехом связаны определенные энергии активации, которые также предпоставлены в табл. 19. Определение энергии активации по температурным и временным зависимостям соответствующих процессов возврата может быть проведено лишь с известными оговорками. Основные затруднения состоят в том, что по своей кинетике эти процессы относятся к процессам высокого порядка и что существует целый спектр энергий активации. Бринкман и др. [13] предложили аналитический метод определения в подобных случаях энергий активации. В табл. 19 указаны также области температур, в которых соответствующие стадии возврата протекают за измеримые промежутки времени.

2. Возврат как процесс диффузии

Пока еще не существует однозначной интерпретации всех сложных явлений возврата. Однако ясно, что восстановление тех или иных характеристик связано с диффузией точечных дефектов, приводящей к их частичному или полному исчезновению. Ниже мы рассмотрим ряд диффузионных процессов, протекающих в металлах.

Рекомбинация слабо диссоциированных френкелевских пар (вакансия — межузельный атом). Этот процесс, по-видимому, играет особую важную роль в облученных металлах, в которых такие слабо диссоциированные пары имеются в весьма большом числе. В наклепанных металлах вакансии и межузельные атомы также существуют совместно, однако они распределены значительно более хаотично и присутствуют необязательно в одинаковом числе. В закаленных (благородных) металлах межузельные атомы вообще отсутствуют. Поэтому естественно ожидать, что такой механизм возврата действует прежде всего в облученных металлах. Энергией активации такой рекомбинации может быть энергия миграции более подвижной компоненты и даже еще меньшая величина, поскольку близкое соседство второй компоненты пары способно существенно снизить высоту потенциального барьера миграции первой. Согласно расчетам Хантингтона (см. гл. [43, 45]), в благородных металлах межузельные атомы характеризуются энергией миграции порядка нескольких десятых электрон-вольта. В свете этого представляется обоснованным (только для случая благородных металлов) отнести часть или даже всю первую стадию возврата за счет аннигиляции слабо диссоциированных френкелевских пар путем миграции межузельных атомов. Недавние измерения величины скрытой энергии, выделяющейся на стадии *I* в облученных электронами меди и золоте [71], находящейся в очень хорошем согласии с таким предположением. Установлением этого факта завершается длительная дискуссия об «энергетическом парадоксе» на стадии *I*.

По уменьшению электрического сопротивления может быть найдено число аннигилировавших дефектов и отсюда в свою очередь теоретическое значение выделяемой энергии. В ранних экспериментах было установлено, что эта величина примерно в 25 раз больше наблюдаемого значения. Такое расхождение (теперь уже устранившееся), а также пересмотр Зегером¹⁾ расчетов Хантингтона, приведший к значительно большей величине энергии миграции межузельных атомов, стимулировали выдвижение ряда новых интерпретаций стадии *I*. В одной из них [9] рассматривается движение не обычных межузельных атомов, а *краудионов* (см. стр. 41), для которых движение в направлении оси краудиона требует очень малой энергии активации. Большое влияние примесей, обнаруженное Блюиттом с сотр. [9], хорошо согласуется с указанной гипотезой. Во второй интерпретации [54] используются представления, первоначально выдвинутые Хантингтоном и Зейтцем (см. гл. 14), об особом типа миграции межузельных атомов, названном «эстафетной миграцией» межузельных атомов. В этом случае движущийся межузельный атом меняется местами с нормальным атомом, перемещая его в межузлие. Такой процесс может требовать меньшей энергии, чем обычное движение межузельных атомов.

Недавно Корбетт и Уокер [27] весьма тщательно исследовали стадию *I* возврата в облученной электронами меди и нашли, что эта стадия делится на 5 этапов, обозначаемых $IA, \dots, IE$. Для объяснения самого факта суще-

¹⁾ See ger, неопубликованная работа.

ствования этапов, а также влияния примесей, дозы радиации и отжига на распределение этапов и сложной кинетики отжига на этих этапах они выдвинули модельную теорию, в которой учитывается миграция межузельных атомов, рекомбинация слабо диссоциированных френкелевских пар и, что является новым представлением, миграция пар межузельных атомов. За подробностями отсылаем к оригинальной работе [27].

Последняя возможная интерпретация стадии *I* возврата состоит в том, что она связывается с процессами локальной перестройки, имеющими место в пиках смещения. Однако, поскольку стадия *I* играет важную роль в металлах, облученных электронами, такой механизм представляется маловероятным. Для преодоления этой трудности остается предположить, что после облучения электронами число слабо диссоциированных пар исключительно велико и возмещает недостаток пиков смещения [87]. Таким образом, в настоящее время нет вполне удовлетворительного объяснения первой стадии процесса возврата. По-видимому, оно может быть различным в зависимости от рода облучения.

Диффузия межузельных атомов (не приводящая к рекомбинации пар). Этот процесс может приводить, например, к поглощению дислокациями межузельных атомов и переползанию дислокаций.

Следует ожидать, что этот процесс особенно интенсивен в наклепанных и, вероятно, также в облученных металлах (если имеется достаточное число дислокаций), но не в закаленных образцах меди и золота. Энергия активации лежит либо в области 0,1—0,4 эв [44], либо вблизи 0,7 эв [85]. Ввиду отсутствия стадии *II* возврата в закаленных металлах автор настоящей книги склонен приписать эту стадию миграции межузельных атомов (или, возможно, также краудионов или эстафетной миграции межузельных атомов). Другие авторы относят этот процесс либо к стадии *I*, либо к стадии *III*. Однако соображения, выдвинутые при интерпретации стадии *I*, а также наличие стадии *III* в закаленных металлах делают эту альтернативу в известной мере невероятной. Возможно (если учесть широкий интервал энергий активации, наблюдаемый на стадии *II* после облучения нейтронами или дейтронами), что одновременно протекает несколько процессов. Рекомбинация ряда последовательно расположенных френкелевских пар также может обуславливать некоторую часть этого процесса возврата [85].

Диффузия одиночных и двойных вакансий. Обычно полагают, что после всех трех видов воздействия (облучения, закалки и наклепа) происходит диффузия вакансий, так как во всех этих случаях образуется большое число вакансий. Однако между различными исследователями возникают серьезные разногласия по вопросу о том, какие стадии процесса возврата связаны с диффузией вакансий. До самого недавнего времени большинство исследователей основывали свои выводы на величине энергии миграции вакансий в меди (0,5—1 эв), теоретически вычисленной Хантингтоном и Зейтцем [45]. Они считают, что именно стадия *III*, которая действительно отчетливо представлена после всех трех видов воздействия, определяется миграцией вакансий. Однако эти вычисления весьма приближенны, и новые, более точные расчеты неизменно приводят к значениям энергии миграции по меньшей мере 1 эв для меди и 0,8 эв для золота [90].

Результаты различных опытов по закалке [5] на первый взгляд также подтверждают ту мысль, что стадия *III* определяется диффузией вакансий. Действительно, как найдено в работе [5], энергия образования вакансий в золоте равна 1,02 эв, что вместе с известным значением энергии

активации самодиффузии (1,71 эв для Au и 2,01 эв для Cu) приводит к энергии миграции около 0,7 эв. Последняя величина была на опыте определена как энергия активации при восстановлении сопротивления золота после закалки.

С другой стороны, изменение коэффициента объемного расширения и величины удельной электропроводности [47, 70] в меди и золоте приводит к энергии образования вакансий, значительно меньшей 1—1,2 эв. Эта энергия была недавно вновь рассчитана Фуми [39] и другими, причем всеми авторами было получено весьма малое значение, а именно от 0,7 до 0,8 эв. Если считать, что эти данные правильны, то энергия миграции вакансий составит в меди 1,2 эв и в золоте ~1 эв, при этом уже стадия IV может быть интерпретирована как диффузия вакансий. Мичан и Бринкман [69] действительно обнаружили стадию IV процесса возврата в облученных электронами металлах, хотя эта стадия не была замечена в облученных веществах многими исследователями. Стадия IV, несомненно, присутствует в наклепанных металлах [49], хотя и в незначительной мере. Было надежно установлено, что эта стадия имеет место в закаленных металлах. Таким образом, стадия IV присутствует после всех трех видов воздействия, однако она всегда менее заметна, чем стадия III.

Наконец, опыты по закалке, проведенные Джерманьоли и его группой, по-видимому, свидетельствуют о более высоких энергиях возврата, чем предыдущие определения.

Имеется несколько других наблюдений, вносящих некоторую ясность в это противоречие. Так, исследуя кинетику упорядочения облученного протонами сплава Cu_3Au (в котором наблюдаются примерно те же самые особенности процесса возврата), Бринкман, Диксон и Мичан [13] показали, что стадия III возврата связана с миграцией таких дефектов решетки, которые не влияют на степень упорядочения. С другой стороны, на стадии IV мигрируют дефекты, приводящие к упорядочению. Поскольку, по-видимому, только атомы Cu могут занимать места в межузлиях (атомы золота слишком велики), то теоретически миграция одних межузельных атомов не может влиять на кинетику упорядочения. Вакансии же могут перескакивать между местами расположения атомов Cu и Au и существенно влиять на процесс упорядочения. Поэтому следует считать, что на стадии IV диффундируют вакансии.

Розвелл и Новик [84] исследовали влияние закалки на внутреннее трение в золоте, вызванное дислокациями (см. гл. 17). Внутреннее трение в золоте уменьшается при закалке. Леви и Мецгер [60] обнаружили то же самое для алюминия: затухание появляется после четвертой стадии отжига (энергия активации лежит между 1 и 1,4 эв). Поскольку уменьшение затухания, несомненно, вызвано вакансиями, блокирующими дислокации, упомянутое наблюдение является существенным доводом в пользу того, что причиной стадии IV возврата является диффузия вакансий, хотя сами авторы считают, что она вызвана «диффузией по дислокациям» дефектов (ср. гл. 18). Накопленные данные по восстановлению затухания в облученных нейтронами металлах приводят к аналогичным выводам, а именно: возврат происходит только при температурах выше комнатной, т. е. не на стадии III, а на стадии IV.

Если стадия IV действительно связана с диффузией вакансий, то не ясно, как объяснить некоторые особенности опытов с закалкой, в частности существование стадии III в закаленных образцах, а также малый удельный вес стадии IV в облученных образцах. Мы уже упоминали, что делать выводы на основе экспериментов по закалке можно

Диффузионные процессы, лежащие в основе различных стадий возврата

Модель	Стадии				
	I	II	III	IV	V
А (данная книга)	Аннигиляция слабо диссоциированных пар	Миграция межузельных атомов и т. п.	Миграция двойных вакансий	Миграция вакансий	Самодиффузия
Б (Блюнтт, Кёлер)	Диффузия краудионов	Рекомбинация френкелевских пар	Миграция вакансий	Одновременно происходит несколько процессов	
В (Зегер)	Аннигиляция слабо диссоциированных пар, перестройка в пиках и т. д. (в соответствии с видом воздействия)	1. Рекомбинация «сильно» диссоциированных пар 2. Миграция двойных вакансий	Миграция межузельных атомов	Миграция вакансий	Самодиффузия
Г (после облучения электронами) (Корбетт и Уокер)	Аннигиляция слабо диссоциированных пар, миграция межузельных атомов	Миграция пар межузельных атомов	Миграция вакансий или разрушение внутренних ловушек		Самодиффузия

лишь с известными оговорками. Вакансии, существующие при температуре закалки, в значительной мере рекомбинируют в течение процесса закалки в двойные вакансии, которые диффундируют много быстрее, чем одиночные вакансии. Поэтому может оказаться, что стадия *III* процесса возврата в закаленных материалах вызвана диффузией *двойных вакансий*. Поскольку энергия активации диффузии двойных вакансий теоретически должна составлять примерно половину энергии активации одиночных вакансий [4, 85], то наблюдаемое значение 0,7 эв может в принципе трактоваться именно таким образом. В облученных металлах большое количество вакансий успевает исчезнуть в ходе стадии *I* возврата, а другая большая часть диффундирует из кристалла во время стадии *III* в виде двойных вакансий. В результате остается уже так мало вакансий, что их миграцию во время стадии *IV* практически нельзя обнаружить. Таков возможный ответ на вопрос, почему в облученных кристаллах эта стадия незаметна.

Исследователи, придерживающиеся другого мнения и полагающие, что стадия *III* отвечает миграции вакансий, вообще не могут объяснить природу стадии *IV*. Они считают искусственным само введение стадий возврата и характеризуют восстановление дополнительного сопротивления (при температурах выше комнатной) непрерывным спектром энергий активации. Окончательное решение задачи может быть найдено лишь при выяснении *кинетики* протекания различных стадий возврата; такие работы уже проводятся в ряде лабораторий. Недавно опубликован [14] весьма подробный разбор относительных достоинств различных моделей процесса возврата (материалы заседания, специально посвященного этому вопросу). Ломер и Коттрел [61] предложили совершенно иное толкование стадий *III* и *IV*; они считают, что стадия *III* отвечает диффузии вакансий к ловушкам с последующим освобождением вакансий из ловушек (миграция ловушек), а стадия *IV* — последующей миграции к дислокациям. За подробностями мы отсылаем читателя к оригинальной работе.

Стадия *V* процесса возврата не представляет особых трудностей для своего объяснения. Энергия активации и другие характеристики этой стадии указывают однозначно, что основным процессом на этой стадии является «механический» возврат (см. гл. 11) (возможно также рекристаллизация). В первую очередь стадия *V* связана с самодиффузией и переползанием дислокаций в металле. На этой стадии восстанавливается оставшееся дополнительное сопротивление и выделяется вся запасенная энергия.

В табл. 20 дана сводка различных интерпретаций явлений возврата.

§ 6. Влияние облучения быстрыми частицами и закалки на механические свойства металлов

Облучение быстрыми частицами и закалка приводят к некоторым специфическим изменениям физических свойств металлов, которые хотя и вызваны образованием дефектов решетки, но не встречаются в такой форме при наклепе. Прежде всего отметим высокую скорость *разупорядочения* упорядоченных сплавов при облучении нейтронами. Этот эффект не возникает при электронном облучении, и потому многие авторы объясняли его влиянием термических пиков и пиков смещения, а не эстафетной миграцией межузельных атомов, как это рассматривалось в § 4. Разупорядоченные сплавы, напротив, обнаруживают *ускорение процесса упорядоче-*

ния при облучении, что, видимо, вызвано увеличенной концентрацией дефектов. Такое ускорение было уже замечено в Cu_3Au при слабом γ -облучении. В этом отношении хорошо исследована α -латунь (30% Zn) [33], в которой степень ближнего порядка зависит от температуры [83]. После облучения латуни нейтронами при температурах, несколько превышающих комнатную, электрическое сопротивление при низких температурах падает, по-видимому вследствие возрастания степени упорядоченности. Упомянутое возрастание вызывается образованием вакансий, которые блуждают по решетке и дают возможность атомам меди и цинка занимать положения с более низкой энергией, т. е. возникает более высокая степень ближнего порядка: каждый атом меди стремится окружить себя только атомами цинка, и наоборот.

При сравнении влияния электронного и нейтронного облучения Дамаск [33] показал, что поток $2,6 \cdot 10^{14}$ электрон/см²·сек с энергией 2 Мэв эквивалентен потоку быстрых нейтронов из реактора интенсивностью $\sim 10^{12}$ нейтрон/см²·сек. Подставив известные выражения для сечений в уравнении теории смещений Зейтца — Кёлера (см. гл. 14), мы убедимся, что электроны должны быть в 14 раз эффективнее нейтронов. Отсюда Дамаск заключил, что большинство дефектов, возникающих при облучении электронами, представляет собой слабо диссоциированные френкелевские пары, которые быстро рекомбинируют уже в ходе облучения и не сказываются на процессе упорядочения. Этот вывод согласуется с тем, что после электронного облучения стадия I отжига выявляется весьма четко, как уже отмечалось в предыдущем параграфе.

Необходимо отметить, что возрастание степени ближнего порядка не обязательно приводит к уменьшению сопротивления, как в случае α -CuZn; сопротивление Cu_3Au растет с увеличением степени ближнего порядка (выше критической температуры упорядочения. — *Ред.*)

Любопытное явление — радиационный рост кристаллов — наблюдается в некоторых анизотропных металлах и сплавах, содержащих делящиеся элементы. Этот эффект существен в случае урана и его сплавов; разные зерна деформируются в процессе облучения анизотропно, и при наличии текстуры наблюдается макроскопический рост образцов (например, топливных элементов в реакторе [42]). В мелкозернистом, беспорядочном поликристалле этот эффект исчезает. Теорию радиационного роста (для урана) выдвинул Пью [79]; он исходил из анизотропии диффузии межузельных атомов и вакансий, возникающих при облучении. В теории предполагается, что эти два рода дефектов в сильно анизотропной решетке урана должны двигаться преимущественно в различных направлениях, хотя причины этого и не ясны. В результате структура облученного урана становится «волнистой».

Радиационный рост в уране происходит только при умеренных температурах, когда нет отжига дефектов. Выше 450° С наблюдается новое явление — вспучивание, которое вызвано образованием газовых «мешков», заполненных гелием или криптоном — продуктами распада, практически нерастворимыми в металле. Если температура достаточно велика для возникновения диффузии, то эти газы собираются в лакуны (полости). В том случае, когда плотность дислокаций или границ зерен достаточно высока для выделения вакансий, необходимых для образования лакун, может быть запасено очень большое количество гелия, что было недавно продемонстрировано на опыте [31].

В делящихся материалах благодаря высокой энергии частиц число смещений необычайно велико (например, 25 000 на одно расщепленное

ядро урана), и в течение трех месяцев облучения в реакторе обычного типа 0,1% всех атомов выбивается из своих положений; по этой причине радиационный рост имеет практическую значимость. Энергия, запасаемая при этом в форме дефектов, очень велика, и выделение ее в процессе отжига может вызвать подъем температуры, что в свою очередь приведет к ускорению отжига. (Аналогичная, даже еще более резко выраженная картина наблюдается, как это хорошо известно, в случае графита; эффект Вигнера.)

Локальные напряжения вблизи пузырьков газа или сильно поврежденных мест (пиков) могут превосходить напряжение течения. В этом случае вещество начинает спонтанно течь подобно ньютоновской вязкой жидкости [81]. Так, например, брусок урана под действием собственного веса начинает ползти со скоростью около 10^{-11} сек $^{-1}$ (зависящей от геометрии образца). Для такой ползучести характерно то, что она вызвана не термической активацией и происходит даже при низких температурах (меньших или равных 100° С).

Под влиянием облучения изменяются такие специфические (механические) свойства металлов, как скорость ползучести, критическое скалывающее напряжение, характер упрочнения, твердость и хрупкость, причем особенно эффективно облучение в реакторе и бомбардировка тяжелыми частицами. Грубо говоря, все изменения направлены в сторону упрочнения. Скорость ползучести при данном напряжении обычно уменьшается, хотя в самых первых исследованиях (для кадмия, облученного α -частицами) наблюдалось, напротив, увеличение; подобные сообщения были даже опубликованы. Однако вследствие малой проникающей способности α -частиц это могло быть лишь поверхностным эффектом.

Из технически важных материалов влияние облучения особенно сказывается на цирконии (материале, широко используемом в реакторах), в котором было обнаружено уменьшение скорости ползучести примерно в 10 раз при суммарном потоке 10^{18} нейтрон/см 2 . Для обозначения изменения ряда характеристик при облучении металлов: возрастания напряжения течения, предела текучести, прочности на разрыв, твердости, хрупкости и т. п. — обычно применяют термин *радиационное упрочнение*. В монокристаллах меди облучение при очень низких температурах быстрыми нейтронами (суммарный поток 10^{18} нейтрон/см 2) примерно в 10 раз увеличивает критическое скалывающее напряжение [8]. Кроме того, величина критического скалывающего напряжения начинает сильно зависеть от температуры. Рассматриваемый эффект наиболее сильно выражен в хорошо отожженных монокристаллах; в наклепанных металлах он мал. Указанный эффект обычно достигает насыщения при суммарном потоке около 10^{20} нейтрон/см 2 . Изменяется не только критическое скалывающее напряжение, но и форма кривой напряжение — деформация. В результате облучения несколько снижается коэффициент упрочнения кристаллов меди; расширяется область легкого скольжения; линии скольжения становятся более густыми (грубыми) и лучше видимыми, особенно на начальных участках кривой напряжение — деформация (фото 25). В поликристаллическом молибдене после облучения в реакторе (10^{19} нейтрон/см 2) температура перехода от вязкого к хрупкому разрушению (см. гл. 22) поднимается от —136 до —73° С [65]. Несколько меньшее повышение температуры перехода наблюдается для мягкой стали, циркония, вольфрама и др. при облучении дейтронами. Твердость этих металлов также значительно возрастает. Критический обзор этих и других данных и библиографию можно найти в книгах Динса и Винийарда [34] и Холдена [42], а также в недавней работе Зегера [87].

Изменение механических свойств свидетельствует о постепенном *закреплении* дислокаций в процессе облучения. Иногда для полного закрепления необходим отжиг (например, в облученном молибдене нагревание до 200°C увеличивает высоту зуба текучести [65]). Кроме того, в металлах с гранецентрированной кубической решеткой уменьшается *подвижность* дислокаций. В алюминии радиационное упрочнение развивается в полной мере при гелиевых температурах, а в результате отжига между -80 и -20°C упрочнение почти полностью исчезает. В случае меди отжиг при температурах ниже комнатной (стадии I—III) совсем (или почти) не сказывается; радиационное упрочнение исчезает только на стадии V.

Теория радиационного упрочнения тесно связана с теорией возникновения в кристаллах дефектов при облучении. Закрепление дислокаций может быть обусловлено точечными дефектами (вакансиями, межузельными атомами и, по-видимому, краудинами), которые образуют ступеньки на дислокациях или другие нерегулярности. Однако таким путем нельзя объяснить уменьшение подвижности дислокаций, наблюдаемое в металлах с гранецентрированной кубической решеткой. Более подходящей представляется интерпретация с точки зрения особого рода «дисперсионного» упрочнения, обусловленного скоплениями дефектов. Зегер [87] считает причиной упрочнения возникновение зон пониженной плотности в конце пути падающих нейтронов, которые могут быть образованы (уже при очень низких температурах) вакансиями, оставшимися после того, как межузельные атомы рассеиваются в виде *динамических* краудионов (см. гл. 14, § 2, п. 2). Эти зоны оказываются устойчивыми при отжиге вплоть до температур, при которых уже начинает сказываться самодиффузия; поэтому ниже такой области температур упрочнение также не зависит от температуры. Косвенные доказательства присутствия скоплений дефектов после облучения и закалки могут быть получены при исследовании рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами.

Несколько иначе подходят к этой задаче Кулон и Фридель [32], которые считают, что конгломераты из тысяч вакансий могут образовывать полости *вдоль дислокаций* (см. также гл. 3). Однако такие полости не приводят к упрочнению, не зависящему от температуры; напряжение течения при этом оказывается обратно пропорциональным T .

В процессе закалки и последующего отжига при средних температурах [60, 62, 63, 84] наблюдается упрочнение, весьма похожее на радиационное. В этом случае можно определенно сказать, что упрочнение обусловлено вакансиями или конгломератами, которые образуют либо ступеньки, либо полости. И в этом случае происходит течение, появления грубых линий скольжения и т. п. [Как уже упоминалось, путем облучения (так же как и закалки) *затухание* на дислокациях (см. гл. 17) может быть полностью подавлено.] Достигаемое упрочнение зависит от температуры, с которой образец закаливается. Объяснение вытекает из схемы, рассмотренной в гл. 14, § 3.

Блюитт и др. [9] исследовали ряд интересных особенностей радиационного упрочнения и последующего возврата; обзор данных, касающихся механических свойств различных твердых тел, подвергнутых облучению, составлен Леви [59].

Облучение заметно влияет на процесс диффузии и фазовые превращения благодаря образованию неравновесного числа дефектов решетки. Мы рассмотрим в гл. 18 и 21 некоторые аспекты этой интересной и пока почти неисследованной области.

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ РЕШЕТКИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС; ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ И НЕЙТРОНОВ; МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Целый ряд физических свойств, помимо электропроводности, в значительной мере определяется степенью совершенства кристаллической структуры. Такие свойства носят название *структурно-чувствительных* свойств. В настоящей главе нас будет интересовать влияние совершенства структуры кристалла на его физические свойства лишь в аспекте изучения самих дефектов решетки. Мы бегло рассмотрим ядерный магнитный резонанс в несовершенных кристаллах, дифракцию рентгеновских лучей и нейтронов, причем не только для металлов, но и в случае других кристаллических твердых тел. В заключение мы обсудим влияние дислокаций на ферромагнитные свойства.

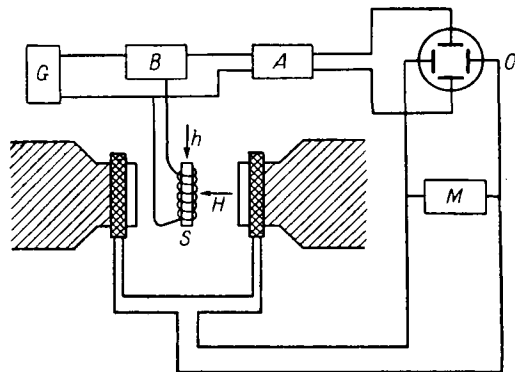
§ 1. Ядерный магнитный резонанс в несовершенных кристаллах

Доказательство существования дефектов решетки, в особенности дислокаций, и данные о их распределении могут быть получены методом ядерного магнитного резонанса, который получил развитие в течение последних 15 лет. При исследовании этим методом (фиг. 83) образец помещается в высокочастотное магнитное поле частоты ω , которое направлено перпендикулярно сильному постоянному магнитному полю H . Ядро со спиновым квантовым числом I имеет $2I+1$ спиновых состояний, энергетические уровни которых в отсутствие поля совпадают, а в постоянном поле расщепляются на такое же число равноотстоящих уровней (фиг. 84, а). В равновесном состоянии эти уровни заселены в соответствии с распределением Больцмана. В высокочастотном поле равновесие может быть нарушено за счет *переходов* между некоторыми уровнями, а именно между уровнями, отличающимися на ± 1 по магнитному квантовому числу m , характеризующему ориентацию спина по отношению к направлению магнитного поля. Это ограничение накладывается одним из известных *правил отбора*.

Переходы между указанными уровнями возможны только в том случае, если частота переменного поля близка к разности энергий (деленной на постоянную Планка) спиновых уровней, т. е. при условии

$$\omega \approx \omega_0 = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} \frac{\mu H}{I}, \quad (16.1)$$

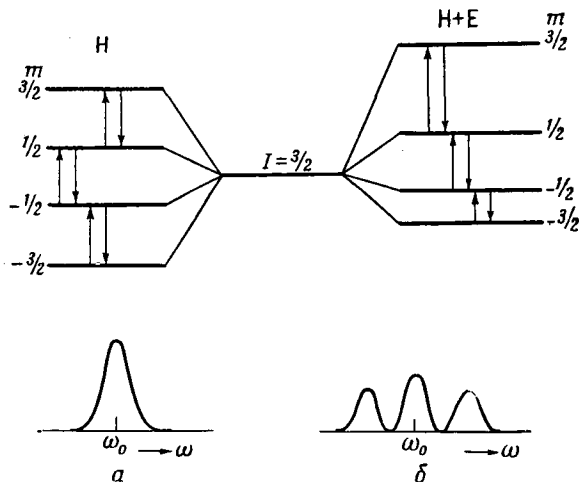
где μ — магнитный момент ядра. Величина μH равна разности энергии между двумя уровнями, для которых $|\Delta m| = 1$ (в поле H). Рассмотрен-



Ф и г. 83. Схема, иллюстрирующая метод ядерного магнитного резонанса (Блумберген и др. [8]).

G — высокочастотный сигнал-генератор; S — образец, помещенный в катушку, находящуюся в термостате (высокочастотное магнитное поле h расположено в этом случае вертикально); B — мост; A — высокочастотный усилитель; O — осциллограф. Постоянное горизонтальное магнитное поле H «медленно» модулировано с помощью дополнительных обмоток, навитых на постоянный магнит. Величина тока, протекающего по этим обмоткам, изменяется модулятором M , который связан с временной разверткой осциллографа.

ный эффект носит название *резонанса*, а пик поглощения при $\omega = \omega_0$ называется *резонансным поглощением*.



Ф и г. 84. *а* — расщепление в постоянном магнитном поле H спиновых уровней ядра со спином $I = 3/2$ на равноотстоящие подуровни $-I \leq m \leq I$. Поперечное высокочастотное поле может вызвать переходы $\Delta m = \pm 1$, каждый из которых соответствует одной и той же линии поглощения (или излучения) при частоте $\omega = \omega_0$.

б — расщепление под влиянием взаимодействия градиента электрического поля и квадрупольного момента (для $I > 1/2$). В данном случае расщепленные линии уже не эквидистантны: каждая из них сдвинута на величину, пропорциональную m^2 . При этом наблюдается несколько линий поглощения (в приведенном примере — 3, одна при $\omega = \omega_0$, так как уровни $+1/2$ и $-1/2$ сдвинуты на одну и ту же величину).

При описанных переходах происходит именно поглощение, а не излучение. В самом деле, до наложения высокочастотного поля, т. е. в равно-

весных условиях, низкие энергетические уровни заселены более плотно, чем верхние. Наложение высокочастотного поля соответствующей частоты приводит к дополнительному заселению верхних уровней сверх равновесной величины. Форма линии поглощения (поглощенная энергия как функция частоты) определяется в основном затуханием, обусловленным магнитным взаимодействием между ядрами и взаимодействием системы ядерных спинов с кристаллической решеткой. Последнее обычно характеризуется временем релаксации T_1 , т. е. временем перехода от данного заселения спиновых уровней к тепловому равновесному распределению.

Для некоторых кристаллов не требуется наложения постоянного магнитного поля с целью расщепления вырожденных спиновых уровней данного ядра. Такое расщепление возникает естественным путем благодаря электрическому квадрупольному взаимодействию между некоторыми ядрами и внутрикристаллическим электрическим полем (которое создается, например, зарядами ионов). Указанное взаимодействие может иметь место лишь в том случае, когда спиновое квантовое число исследуемого ядра больше $1/2$ (в противном случае его электрический квадрупольный момент равен нулю) и если в месте расположения ядра градиент электрического поля достаточно велик. Поэтому в совершенных кубических кристаллах квадрупольное расщепление не наблюдается, ибо в узлах решетки градиент поля равен нулю.

В случае умеренно сильного квадрупольного взаимодействия при наложении постоянного магнитного поля расстояния между $(2I+1)$ спиновыми уровнями уже не равны, как вытекает из формулы (16.1), и их положение определяется следующим соотношением:

$$E_m = m \frac{\mu H}{I} - \frac{eQ \left[3m^2 - I(I+1) \right]}{4I(2I-1)} \frac{\partial F_z}{\partial z'}, \quad (16.2)$$

где $\partial F_z / \partial z'$ — градиент электростатического поля в месте расположения ядра; Q — электрический квадрупольный момент ядра (фиг. 84, б). Расстояние между m -м и $(m-1)$ -м уровнями уже не равняется $\hbar\omega_0$, а дается более сложным соотношением¹⁾:

$$\Delta E(m, m-1) = \hbar\omega_0 + (2m-1)(3\cos^2\theta - 1) \frac{3eQ}{8I(2I-1)} \frac{\partial F_z}{\partial z'}. \quad (16.3)$$

Таким образом, вместо одного существует $2I$ различных расстояния между уровнями и резонансная линия расщепляется на столько же компонент. Если, например, $I=3/2$, то переход $m = \frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ при частоте ω_0 сохраняется, однако по обеим сторонам от ω_0 появляются еще 2 *сателлита*.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что квадрупольное расщепление происходит только в электрическом поле кристаллов достаточно низкой симметрии. Однако дефекты решетки (даже в случае кристаллов высокой симметрии) вызывают локальные отклонения от правильной симметрии,

¹⁾ Формула (16.2) применима, когда квадрупольное взаимодействие является слабым по сравнению с магнитным взаимодействием с полем H и может рассматриваться как возмущение; $\partial F_z / \partial z'$ отнесено к системе координат x', y', z' , в которой тензор градиента электрического поля ∇F диагонален (система решетки). $\partial F_z / \partial z$ в (16.3) относится к системе координат, ось z которой направлена вдоль поля H и образует с осью z' угол θ . Формула (16.3) справедлива в случае симметричного поля, для которого $\partial F_x / \partial x' = \partial F_y / \partial y'$ (см. [50*, 51*]). — *Прим. ред.*

что может привести к конечным значениям $\partial F/\partial z$. По этой причине линии поглощения ядерного резонанса в кубическом кристалле, которые теоретически должны быть одиночными и острыми, обычно слегка (но вполне измеримо) расширяются. Особенно заметное влияние на расширение линий поглощения оказывают дислокации, поскольку деформации возникают в достаточно большой области вокруг дислокаций, вследствие чего под действием большого градиента поля оказывается значительно больше ядер, чем, например, в случае точечных дефектов.

Влияние дислокаций на ядерный магнитный резонанс убедительно продемонстрировали Уоткинс и Паунд [44], которые нашли, что интенсивность резонансных линий для Br^{79} и Br^{81} (в обоих случаях спин $3/2$) в кристаллах KBr и J^{127} (спин $5/2$), в кристаллах KJ составляла лишь 40% от ожидаемых для данных спинов величин. Для объяснения этого факта Уоткинс предположил, что каждая дислокация вызывает квадрупольное расщепление линии. Однако сателлиты так сильно размыты (поскольку в кристалле встречаются различные значения угла θ), что они уже не могут наблюдаться, и измеряется лишь несмещенная линия (переход $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$), которой соответствует лишь 30—40% полной энергии поглощения.

Пластическая 20-процентная деформация сжатия кристалла KBr приводит к измеримому расширению резонансной линии и, в конце концов, даже к асимметричной форме линии, что соответствует теории, которая предсказывает увеличение квадрупольного эффекта при возрастании плотности дислокаций. Количественное согласие между теорией и опытом может быть получено, если предположить, что градиент поля в месте расположения ядер брома в 10 раз больше тех, которые рассчитываются, исходя из смещения одних лишь соседних ионов. Это обстоятельство может быть объяснено только при учете влияния деформации на электронные волновые функции в месте расположения ядра. Известно, что между ионами галогенов, участвующих в ковалентной связи, имеет место сильное квадрупольное взаимодействие. Это свидетельствует о том, что электронное облако вокруг ядра галогена легко может деформироваться под действием неоднородного электрического поля. Поэтому градиент поля в месте расположения ядра может возрасти примерно в 10 раз. Если сделать такое предположение, то из расширения резонансных линий легко оценить плотность дислокаций, отвечающую данной деформации решетки. Таким путем Уоткинс нашел плотность дислокаций, равную 10^{10} см^{-2} для деформированных кристаллов и $6 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ для кристаллов в исходном состоянии. Последнее значение представляется нам завышенным. Однако оно было подтверждено Оцука и Кавамура [35], которые, кроме того, показали, что путем тщательного анализа формы асимметричного контура расширенных линий можно даже установить, какие дислокации — краевые или винтовые — преобладают в кристалле.

Квадрупольные эффекты исследовались также в металлах, в частности в меди и латуни [9] (см. также [7]). В случае латуни резонанс на атомах меди совсем не удалось наблюдать (спин $3/2$); поглощение в соответствующей области частот в 100 с лишним раз меньше, чем для чистой меди. Такое слабое поглощение было объяснено некубической симметрией окружения ядер меди, обусловленной присутствием атомов цинка. Сателлиты, возникающие благодаря градиенту поля, сильно размываются вследствие большого разброса угла ориентации (между магнитным

и локальным электрическим полем); в этом случае даже переход $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ настолько размыт, что его невозможно обнаружить. Однако причина этого явления не совсем ясна. Даже если предположить, что атомы цинка несут двойной заряд (что определенно не так), то и тогда градиент поля в месте расположения ядер меди получается в 10 раз меньше, чем необходимо для объяснения исчезающе малого поглощения. Для объяснения наблюдавшихся эффектов необходимо принять коэффициент ядерного усиления для градиента поля равным приблизительно 50. Это может быть следствием поляризуемости электронных волновых функций.

Наклепанная медь (опилки) обнаруживает резонансное поглощение, которое на 50—60% меньше, чем в случае тщательно отожженной чистой меди. Если принять тот же большой коэффициент усиления градиента поля, то плотность дислокаций получается порядка 10^{11} см^{-2} в наклепанном материале и менее 10^7 см^{-2} в хорошо отожженной меди. В последнем случае расширение линий полностью отсутствовало. В алюминии наклеп не приводил к уменьшению интенсивности поглощения. Объяснение этого обстоятельства пока не найдено.

Таким образом, изучение квадрупольного эффекта при ядерном магнитном резонансе может в принципе дать новые интересные данные о деформациях решетки и дислокациях, хотя еще нет удовлетворительного согласия между теорией и экспериментом. Особый интерес представляет исследование тех веществ, в которых электронные оболочки атомов резонирующих ядер не очень чувствительны к деформациям, так что линии-спутники не исчезают полностью при наличии дислокаций.

Известно и другое, менее прямое влияние дефектов решетки на ядерный магнитный резонанс, связанное с точечными дефектами и не имеющее ничего общего с квадрупольными эффектами. Оно зависит только от обычного магнитного дипольного взаимодействия. Так как скорость диффузии в присутствии вакансий возрастает, то ядра (ответственные за резонансное поглощение) перескакивают с большей частотой в том металле, который содержит больше вакансий. Поэтому внутреннее магнитное поле, действующее на ядро, подвержено флуктуациям, средняя частота которых приближенно выражается следующим соотношением:

$$\nu_{\text{дифф.}} = \nu_0 n_0 \exp\left(-\frac{U_m}{kT}\right), \quad (16.4)$$

где U_m — энергия активации миграции и n_0 — концентрация вакансий. Когда эта частота превышает ширину линий для идеальной решетки, линия становится более узкой [8]¹⁾. Этот эффект называется эффектом миграционного сужения линий магнитного резонанса и определяется главным образом усреднением по различным ориентационным множителям, подобным $\cos^2\theta$ в (16.3). В цитированной работе проведено теоретическое рассмотрение этой задачи. Очевидно, что исследуя температурную зависимость ширины линий, можно определить энергию активации диффузии вакансий или, более того (если концентрация вакансий является термически равновесной), — энергию активации процесса самодиффузии. Этим

¹⁾ В кристаллах энергетические уровни, возникшие в результате расщепления во внешнем поле H , дополнительно смещаются за счет неоднородного локального магнитного поля $H_{\text{лок.}} \ll H$, которое создается в месте расположения ядра магнитными моментами окружающих ядер, находящихся по узлам решетки. Чем ближе расположение этих ядер к хаотическому, тем меньше среднее значение $\bar{H}_{\text{лок.}}$ и тем меньше соответствующее расширение резонансных линий. — *Прим. ред.*

путем можно даже различать энергию активации разных изотопов. Такие измерения были проведены для щелочных металлов и алюминия¹⁾, а также для молекулярных твердых тел [1].

Третий эффект, влияющий на ядерный резонанс в неметаллах, связан с *центрами*, содержащими электроны, которые образуют *парамагнитные* ячейки. Эти ячейки могут поглощать испускаемый ядром квант и затем отдавать свою энергию решетке, увеличивая таким путем спин-решеточную релаксацию, поскольку время электронной спин-решеточной релаксации обычно много меньше времени T_1 ядерной спин-решеточной релаксации. Указанный эффект также приводит к расширению линий. Парамагнитные центры влияют не только на *ядерный* магнитный резонанс некоторых ионов, они обуславливают также *электронный спиновый резонанс* (парамагнитный резонанс), хотя последний имеет место при значительно более высоких частотах. В случае неметаллических твердых тел этот эффект более подробно рассматривается в гл. 25—27.

§ 2. Дифракция рентгеновских лучей на дефектах решетки

1. Мозаичная структура

В гл. 5 мы уже отмечали некоторые особенности рассеяния рентгеновских лучей на одиночных дислокациях. Строгое решение задачи о рентгеновской дифракции на кристалле с заданным распределением дислокаций еще не получено, поскольку она слишком сложна для прямого математического анализа. Поэтому приходится избирать другой путь: например, распределение дислокаций в тщательно отожженном и в наклепанном кристаллах находится — в той мере, в какой это возможно, — из анализа различий в соответствующих дифракционных картинах. Обзор соответствующих экспериментальных методов можно найти у Хирша [22].

Влияние дислокаций на рассеяние кристаллами рентгеновских лучей определяется не только дифракцией на самих дислокациях. Наличие дислокаций, в особенности упорядоченных рядов (сеток) дислокаций, вызывает *разориентацию* областей когерентного рассеяния внутри кристалла, что вполне отчетливо выявляется на обычных рентгенограммах (см., например, гл. 11). Дислокации, остающиеся в кристалле после тщательного отжига, приводят к образованию так называемой *мозаичной структуры*. Точечные дефекты, напротив, значительно меньше влияют на дифракционную картину, так как области заметных напряжений вокруг них чрезвычайно малы. Тем не менее такие дефекты обнаруживаются при прецизионных измерениях параметров ячейки.

Согласно *динамической теории*, интенсивность интерференционных максимумов в случае рассеяния достаточно большим и совершенным кристаллом должна быть отлична от нуля лишь в весьма узком интервале углов (порядка нескольких дуговых секунд) в окрестности брэгговского угла. При этом интенсивность рентгеновских отражений должна быть пропорциональной структурному фактору F , который определяется взаимным расположением атомов в элементарной ячейке и может быть рассчитан для каждого рефлекса. Однако уже на заре рентгеновских исследова-

¹⁾ Slichter et al., неопубликованная работа; см. [36].

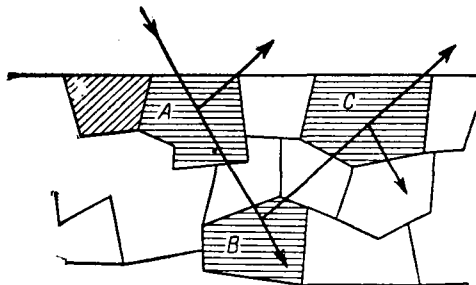
ний было экспериментально установлено, что дифрагированные пучки распространяются в области углов порядка нескольких минут (а не секунд) и их интенсивность примерно в 100 раз выше, чем следует из динамической теории. Более того, значения интенсивностей дифракционных максимумов оказались в основном пропорциональными F^2 , а не F , за исключением наиболее сильных отражений (см. гл. 5). Согласно теории, интенсивность пропорциональна F^2 лишь в случае рассеяния *очень малыми* кристаллами, когда число атомов настолько мало, что влиянием многократного рассеяния можно пренебречь.

Для объяснения противоречий между наблюдающимися и теоретическими значениями интенсивности Дарвин [13] в 1922 г. предположил, что кристаллы разбиваются на большое число блоков, почти (но не совсем) параллельных друг другу, причем это происходит даже в том случае, когда все другие методы указывают на совершенство кристалла. Каждый маленький блок рассеивает лучи пропорционально F^2 , и, поскольку интерференция между слегка разориентированными блоками отсутствует, кристалл в целом также рассеивает рентгеновские лучи пропорционально F^2 . Только для самых сильных отражений, угловая ширина которых достаточно велика, чтобы охватывать рассеяние от ряда разориентированных блоков, сказываются в какой-то мере динамические эффекты, которые приводят к ослаблению этих рефлексов. Рассмотренный эффект ослабления интенсивности за счет интерференции многократно рассеянных в совершенном кристалле лучей носит название *первичной экстинкции*. Естественно, что некоторый разброс ориентации блоков в мозаичном кристалле приводит к размытию рефлексов, которое для такого кристалла много больше, чем в случае совершенного кристалла. Динамическая теория рассеяния применима, если линейные размеры кристалла составляют несколько тысяч длин волн. Поэтому размер блоков *мозаичной структуры* (как назвал эту гипотетическую структуру Дарвин) не должен превосходить 1 μ .

Как указал Брэгг, для кристалла с мозаичной структурой должен существовать и иной род экстинкции, связанный с тем, что интенсивность рентгеновского пучка на поверхности кристалла не равна интенсивности внутри него (в динамической теории интенсивность пучка в кристалле предполагается всюду одинаковой вследствие взаимной интерференции). Действительно, интенсивность лучей, падающих на мозаичные блоки внутри кристалла, несколько меньше, чем для таких же блоков на поверхности, из-за дифракции на внешних блоках с близкой ориентацией. Кроме того, рентгеновский пучок, отраженный внутренним блоком, дополнительно ослабляется при распространении внутри кристалла за счет обратного рассеяния на соответственно ориентированных блоках (фиг. 85). Этот эффект, названный *вторичной экстинкцией*, приводит, как и в случае первичной экстинкции, прежде всего к ослаблению сильных отражений, что вызывает трудности экспериментального разделения обоих эффектов.

К началу тридцатых годов рядом авторов (см. [41]) было предложено несколько конкретных моделей для мозаичной структуры. Введение в рассмотрение дислокаций сблизило различные точки зрения, и в настоящее время представление о мозаичной структуре рассматривается как грубое схематическое описание пространственного распределения дислокаций в кристалле. Тем не менее в дальнейшем мы будем иногда считать несовершенный кристалл состоящим из слегка разориентированных блоков.

Для определения фактических «размеров блоков» из измерений интенсивности необходимо знать, какой вид поглощения — первичная или вторичная экстинкция — определяет интенсивность рефлексов в данном конкретном случае. По-видимому, для металлов влиянием первичной экстинкции (по сравнению с вторичной экстинкцией) можно пренебречь [48]. Это следует считать весьма благоприятным обстоятельством, поскольку только вторичная экстинкция связана с дефектами кристалла. Если действительно дефекты кристалла сказываются лишь на вторичной экстинкции, то верхняя граница размеров блоков может быть оценена по измерению интегральной интенсивности различных отражений. Для металлов этот предел обычно составляет $1-3 \mu$ и несколько больше



Ф и г. 85. Схематическое изображение мозаичной структуры кристалла, иллюстрирующее явление вторичной экстинкции (Хирш [22]).

Кристаллические плоскости в блоках A, B и C параллельны. A частично экранирует падающий пучок от B, а лучи, отраженные B, вновь частично рассеиваются в C в направлении первичного пучка. Благодаря хаотическому распределению блоков мозаики этот пучок практически поглощается.

величину для самых совершенных ионных кристаллов (кальцит). При больших размерах блоков отражения с малыми индексами были бы значительно более узкими и слабыми, чем это наблюдается на опыте. Разброс ориентаций блоков, определенный при тех же допущениях, т. е. с учетом только коэффициента вторичной экстинкции, составляет для алюминия и β -латуни несколько дуговых минут. Следует, однако, помнить, что к подобным оценкам необходимо относиться с известной осторожностью, поскольку мы не можем проверить правильность исходных предположений.

2. Исследование формы и ширины дифракционных линий

Наиболее прямые рентгеновские доказательства существования мозаичной структуры получены из рассмотрения интерференционных максимумов на рентгенограммах качания (rocking curve). В этом методе обеспечивается регистрация дифракционных максимумов от качающегося кристалла при наиболее высоком разрешении. В случае совершенного кристалла на рентгенограмме качания наблюдается узкий одиночный пик. Если максимум на кривой размыт или если имеется несколько пиков, то кристалл, несомненно, состоит из разориентированных друг относительно друга блоков.

Указанный метод был с успехом применен при изучении как пластически деформированных металлических кристаллов, так и кристаллов, отожженных после деформации. В последнем случае отчетливо наблюдается явление полигонизации (см. гл. 11), которое впервые было обнаружено на обычных лауэграммах. Рентгенограмма качания полигонизо-

ванного кристалла содержит отдельные широкие интерференционные максимумы, расстояние между которыми может достигать нескольких дуговых минут.

Уоррен и Авербах [43] первыми применили при изучении структуры наклепанных кристаллов гармонический анализ профиля дифракционной линии — метод, позволяющий установить характер внутренних деформаций. Выяснилось, что в наклепанных металлах расширение линий определяется в основном микродеформациями, а не разориентировкой блоков мозаики.

Методика получения лауэграмм монокристаллов и явление *астеризма* были рассмотрены нами в гл. 11. По сути дела, астеризм — это мера *искривления* решетки кристалла. Детальное изучение формы полос астеризма для деформированных кристаллов показывает, что искривление решетки вызывается дислокациями [34]. Астеризм наблюдается также и на рентгенограммах поликристаллических металлов: отдельные пятна размываются в дуги вдоль дебаевских колец. Интересный вариант этого метода (с использованием очень узкого «микропучка» рентгеновских лучей) недавно был применен для более точного определения величины «пластического искривления» решетки в деформированном поликристалле. Оказалось, что дуги на рентгенограммах не являются сплошными, а разбиваются на отдельные пятна («пятнистые дуги» — *spotty arcs*); подсчет числа пятен и исследование их формы позволили оценить «размер частиц» и величину напряжений. Хирш с сотр. (см., например, [18]) продемонстрировали большие возможности данного метода.

3. Интерпретация рентгеновской дифракции на основе дислокационных представлений

Измеряемые величины. Интерпретация мозаичной структуры в тщательно отожженных кристаллах тесно связана с представлением о границах зерен, которые будут рассмотрены в гл. 19. Однако уже сейчас можно отметить, что границу между двумя слегка разориентированными кристаллами можно рассматривать как состоящую из системы регулярно расположенных дислокаций. Фиг. 86¹⁾ иллюстрирует очень простой случай так называемой *наклонной* границы, состоящей из параллельных краевых дислокаций, расположенных в плоскости, перпендикулярной к плоскости скольжения. Два зерна, разделенные такой границей, повернуты друг относительно друга на угол θ , который следующим образом связан с расстоянием d между дислокациями и вектором Бюргерса b :

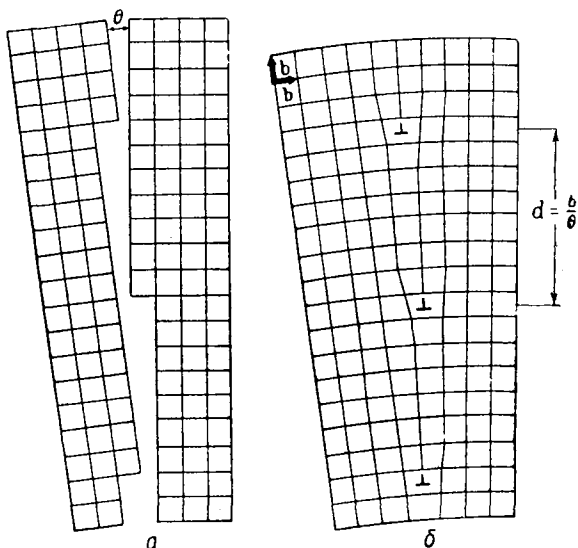
$$\frac{b}{d} = 2 \sin \frac{\theta}{2} \approx \theta. \quad (16.5)$$

С некоторыми особыми разновидностями границ (с очень малыми углами разориентации — так называемыми малоугловыми границами) мы уже встречались в гл. 11. Другие конфигурации дислокаций, которые так или иначе разделяют две области в кристалле, — это так называемые полосы деформации или сброса, рассматривавшиеся нами в гл. 6 и 13. Все подобные конфигурации дислокаций обычно связаны с *искривлением* решетки; при этом разориентация на несколько градусов и более отнюдь не является редкой.

¹⁾ Фигура, приведенная ван Бюреном, очень неудачна, поэтому при переводе она была заменена на фигуру, заимствованную из книги Рида [66*]. — *Прим. ред.*

Наконец, сама сетка дислокаций, хотя и не столь четко разделяет области в кристалле, все же приводит к определенному распределению деформаций. Общим для всех пространственных конфигураций дислокаций является наличие вполне определенного масштаба, а именно: размеров зерен или субзерен, среднего расстояния между полосами сброса или размера ячеек дислокационной сетки.

Несомненно, что размеры блоков мозаики определенные рентгенографически, отражают по крайней мере по порядку величины упомянутый масштаб распределения дислокаций. Только в том случае, когда известно действительное распределение дислокаций, мозаичная структура



Ф и г. 86. Наклонная граница зерен.

Плоскость фигуры параллельна грани куба и перпендикулярна к оси поворота одного зерна относительно другого. a — два зерна имеют общую кубическую ось, но их ориентация различается на угол θ ; b — два зерна соединились и образовали бикристалл. Соединение приводит только к упругой деформации, но атомные плоскости заканчиваются на границе краевыми дислокациями, обозначенными $\perp$.

может быть интерпретирована достаточно полно, и можно определить плотность дислокаций. Если, например, известно, что кристалл разделяется на субзерна, средний размер которых t (что может быть определено, например, из измерений вторичной экстинкции), то верхний предел плотности дислокаций может быть найден в предположении, что ориентации субзерен статистически распределены вокруг средней ориентации. Когда стандартное отклонение β угла ориентации известно, то с достаточным основанием можно считать, что разброс ориентаций также равен β . В этом случае плотность дислокаций N_d по порядку величины равна $3\beta/bt$, где коэффициент 3 обусловлен усреднением по всем ориентациям дислокаций. Если, однако, достаточно точно известны функция распределения разориентации между субзернами (например, из интерференционных максимумов на рентгенограмме качания) и средний угол разориентации α , то плотность дислокаций точно равна α/bt .

В случае беспорядочной сетки дислокаций можно считать, что каждая дислокация дает независимый вклад в расширение линий и что

область, в которой заметно влияние дислокации, имеет размер порядка t , который в данном случае определяет масштаб сетки. Тогда *средний угол* изгиба плоскостей решетки равен b/t , и плотность дислокаций оказывается пропорциональной $1/t^2$. Полученный результат оказывается верным, если дислокации расположены таким образом, что кривизна решетки очень мала (перебегающие ряды положительных и отрицательных дислокаций). В этом случае действительная плотность дислокаций может быть на порядок выше, чем вычисленное значение, которое, следовательно, характеризует лишь нижний предел плотности дислокаций. Можно также оценить и верхний предел. В обзоре Хирша [22] приводится сводка предельных значений плотности дислокаций, полученных из экспериментов с рентгеновскими лучами (методом микропучка) для некоторых тщательно отожженных кристаллов в предположении, что дислокации распределены беспорядочно. В табл. 21 воспроизведена часть этих данных. Из таблицы следует, что в хорошо отожженных металлах и ионных кристаллах плотность дислокаций лежит в интервале между 10^6 и 10^8 см^{-2} , в то время как для валентного кристалла германия плотность дислокаций значительно меньше ($0-10^5$ см^{-2}). Мы возвратимся к этому вопросу в гл. 30.

Таблица 21

**Предельные значения плотности дислокаций
в отожженных кристаллах [22]**

Вещество	Верхний предел плотности дислокаций, см^{-2}	Нижний предел плотности дислокаций, см^{-2}
Al, 99,999%, рекристаллизованный, размер зерен 30 μ	$3 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^7$
Al, 99,99%, образец отожжен после деформации . .	10^7	$1,5 \cdot 10^6$
Al, 99,99% выращенный из расплава	$1,1 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^6$
Al, 99,993%, изогнутый и отожженный	10^8 внутри зерен	
	$5 \cdot 10^6$ в границах	$5 \cdot 10^6$
Cu, 99,999%, рекристаллизованная	$2 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^6$
Ge, выращенный из расплава монокристалл . . .	$0-10^5$	
NaCl, выращенный из расплава монокристалл . .	10^6-10^8	
NaCl, полированный монокристалл	$3 \cdot 10^8$	

Деформированные кристаллы. В деформированных кристаллах мозаичная структура отсутствует. Дифракционные линии сильно расширены, что обычно связывается с двумя причинами: 1) возникновением непрерывно распределенных деформаций и 2) фрагментацией решетки кристалла на «частицы» (блоки, субзерна и т. п.; см. гл. 11). Однако экспериментально весьма трудно разделить влияние «размеров частиц» и деформаций на расширение линий, так как оба эффекта обусловлены дислокациями и потому тесно между собой связаны. Вследствие этого существуют противоречивые данные об относительной роли каждого из упомянутых эффектов. Расширение, обусловленное малым размером областей когерентного рассеяния, не очень существенно, если эти размеры больше, чем несколько десятых микрона; последнее, по-видимому, имеет

место даже в сильно деформированных металлах (опилках). О реальном физическом механизме расширения линий вследствие малого размера зерен известно очень мало. В отдельных случаях такое расширение может соответствовать расстоянию между полосами деформации или сброса.

Данные о расширении линий могут быть использованы для оценки энергии упругой деформации, запасаемой решеткой металла при наклепе. В общем полученные значения оказываются много меньше, чем при калориметрических измерениях. Это расхождение, по-видимому, вызвано тем, что обычными рентгеновскими методами обнаруживаются лишь деформации в достаточно больших областях (long-range strains), и, следовательно, энергия, запасаемая точечными дефектами, не учитывается. Таким образом, данные, получаемые при исследовании расширения линий деформированных металлов, представляются довольно неопределенными. Тем не менее исследования формы линий методом гармонического анализа, позволяющим судить о масштабе распределения дислокаций, были использованы для определения плотности дислокаций. Известную помощь при этом оказывает анализ рассеяния на одиночной дислокации, проведенный Уилсоном (см. гл. 5). Для железных, молибденовых и вольфрамовых опилок были получены плотности порядка 10^{11} см^{-2} и несколько меньшая величина — для алюминиевых [47, 48]¹⁾. Приведенные значения довольно хорошо согласуются с размером областей когерентного рассеяния (около 10^{-5} см). Однако Холл и Вильямсон [21], исследуя увеличение интенсивности фона, получили значительно большую плотность, чем обычно находится с помощью других методов.

По-видимому, это расхождение связано с неоднородностью распределения дислокаций в деформированном металле. Так, например, присутствие дислокационных скоплений может существенно ограничить применимость обычной теории расширения линий, обусловленного деформациями. Кроме того, точечные дефекты, которые мало влияют на ширину линий, в известной мере сказываются на спаде (крыльях) дифракционных линий и на величине фона, как и в случае рассеяния на дислокационных ядрах.

Некоторые данные о скоплениях дислокаций могут быть получены при исследовании астеризма (по методу Лауэ или Дебая — Шеррера), поскольку астеризм указывает на искривление решетки, которое всегда следует ожидать вблизи дислокационных скоплений. Разориентация на несколько градусов приводит к образованию диффузных дифракционных полос вполне измеримой протяженности, которые после высокотемпературного отжига образца разбиваются на отдельные небольшие пятна (полигонизация). Недавние эксперименты свидетельствуют о существовании такой тонкой структуры дифракционных полос непосредственно после деформации образца, еще до его отжига. Этот эффект нельзя обнаружить на обычных лауэграммах ввиду их недостаточной разрешающей силы, но можно найти, например, при исследовании интерференционных максимумов на рентгенограммах качания. Более подробное изложение особенностей распределения дислокаций в деформированных металлах читатель найдет в оригинальных работах, цитированных в обзоре Хирша [22].

¹⁾ Обращаем внимание читателя на теоретические расчеты среднеквадратичных смещений в решетке с дислокациями [52*]. Критику работы [47] см. в статье Пинеса [53*]. — *Прим. ред.*

Опыты с применением микропучков. Для определения разориентации отдельных достаточно малых блоков особенно удобны рентгеновские методы с применением очень узких пучков. Таким путем Рик [37] исследовал *фрагментацию* в изогнутых монокристаллах вольфрамовой проволоки. Фигуры астеризма разбивались на мелкие пятна, что указывает на образование определенного рода полигонизованной структуры без какого бы то ни было отжига (деформирование при комнатной температуре). Был обнаружен и другой тип фрагментации; а именно уже упоминавшиеся «пятнистые дуги». Однако возможно, что в обоих случаях этот эффект вызван лишь наличием малых областей, содержащих избыток дислокаций одного знака по сравнению с массивным кристаллом [22], а не полигонизацией и даже не фрагментацией, как это обычно предполагается. Пятнистые дуги встречаются на рентгенограммах многих металлов, деформированных при комнатной температуре. Расстояние между искривленными областями в сильно деформированных металлах обычно бывает порядка 1 μ , что заметно превышает размер областей когерентного рассеяния, определяемый по расширению дифракционных линий. Такое различие вполне понятно, ибо последняя величина более или менее характеризует линейный масштаб дислокационного распределения, т. е. среднее расстояние между отдельными дислокациями, в то время как первая относится к крупномасштабным неоднородностям этого распределения.

Микропучки применяются также для определения плотности дислокаций в деформированных металлах, особенно когда использование обычных пучков ничего не дает. Найденные плотности [17, 18], частично приведенные в табл. 22, очень малы, и, по нашему мнению, они далеки от действительных значений.

Таблица 22

**Плотность дислокаций в наклепанных металлах
(из опытов с микропучками)**

Металл	Деформация, %	Разориентация внутри одного зерна, град	Среднее значение избытка плотности дислокаций в границах, см ⁻²	Максимальное значение полной плотности дислокаций внутри частиц, см ⁻²	Отношение между максимальными и минимальными расчетными значениями плотности
Алюминий	50 (прокатка)	15	$9 \cdot 10^9$	$7 \cdot 10^8$	5
Медь	2 (растяжение)	2	$8 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^8$	3
Медь	50 (прокатка)	15	$2 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^9$	10
Золото	50 »	20	$2 \cdot 10^{10}$		10
Железо	50 »	14	$7 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^9$	4
Цинк	15 »	7	$8 \cdot 10^8$		8

Блоки. В процессе ползучести такие металлы, как алюминий и цинк, обнаруживают специфические дифракционные эффекты, которые связаны с субзеренной, или блочной, структурой (см., например, [29, 49]). Размеры упомянутых блоков зависят от температуры и скорости деформации; они оказываются наибольшими в образцах, которые деформируются медленно (0,01% за 1 час) и при высоких температурах. Размеры субзерен лежат между 10 и 100 μ , что значительно превышает масштабы фраг-

ментации в области комнатных температур. Диапазон ориентаций изменяется от нескольких градусов до 10° . Указанные особенности могут быть объяснены дислокациями, расположенными в дислокационных стенках (границах блоков) с плотностью до 10^{10} см^{-2} . Хотя вначале предполагалось, что здесь мы имеем дело с обычной полигонизацией, возникающей в ходе самого процесса ползучести, в настоящее время установлено, что этот процесс не может быть ответственным за весь механизм образования блоков и что движение границ зерен также играет известную роль. Блоки образуются не в период начальных стадий ползучести, а лишь в ходе установившейся ползучести (см. гл. 12). Этот этап связан (по крайней мере для алюминия) с непрерывным увеличением взаимной разориентации блоков. Более полное рассмотрение упомянутого явления может быть найдено в книге Мак-Лина [30].

4. Сравнение плотностей дислокаций, определенных рентгенографическими и другими методами

Помимо рентгеновского, существует несколько других теоретических методов определения плотности дислокаций в хорошо отожженных кристаллах. Эти методы мы называем *теоретическими* потому, что численные значения плотности не могут быть получены без применения теории дислокации к интерпретации наблюдаемых явлений (то же самое, впрочем, относится в известном смысле и к рентгеновским методам). Путем сравнения критического напряжения источников дислокаций с наблюдаемым значением напряжения течения Мотт [31] определил, что плотность дислокаций в тщательно отожженных металлах равна примерно 10^6 — 10^7 см^{-2} . Однако Зегер [38] полагает, что величина напряжения течения определяется взаимодействием между дислокациями, а не длиной источников (см. гл. 8); он получил на порядок большие значения. Анализируя форму первого участка кривой деформации, Зегер нашел, что в отожженных металлах $N_d = 10^8 \text{ см}^{-2}$. Ван Бюрен [12] получил примерно ту же величину из данных по электрическому сопротивлению (см. гл. 15). Изучение предела текучести в углеродистых сталях приводит к такому же порядку величины. Исследование зависимости критического скалывающего напряжения от диаметра тонких металлических кристаллов (усов) приводит к такой же величине плотности дислокаций— 10^8 см^{-2} .

Таким образом, рентгеновские определения приводят, по-видимому, к значениям N_d , которые примерно на порядок величины меньше, чем это следует из других оценок.

Для наклепанных металлов существует такое же расхождение. Простейшая теория деформационного упрочнения (теория Тейлора; см. гл. 8) приводит к значению 10^{12} см^{-2} для плотности дислокаций в сильно наклепанных металлах; по данным деформационного старения в качестве максимального значения получено $n \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ (где n — несколько единиц). Рентгеновский метод (анализ пятнистых дуг) приводит, как это следует из табл. 22, к максимальному значению плотности, равному $n \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, даже в сильно упрочненных металлах.

Подсчет числа ямок травления в металлах (см. гл. 6) неизменно приводит к плотности дислокаций, еще на порядок меньшей, чем это следует из рентгеновских данных. Объяснение такого расхождения, по-видимому, следует искать во влиянии примесей на процесс травления (см. также гл. 6). Методом электронной микроскопии (в проходящем пучке)

Бейли¹⁾ определил плотность дислокаций в поликристаллическом серебре, растянутом на 31%, равной $7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, что подтверждают также рентгеновские данные.

§ 3. Особые случаи рентгеновского рассеяния

1. Рассеяние под малыми углами

Прежде всего остановимся на дифракционном эффекте, известном под названием рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами. Имеется в виду аномально высокая интенсивность рассеяния в пределах нескольких градусов вокруг первичного пучка, что довольно часто встречается в рентгеновских исследованиях. Рассеяние под малыми углами возникает в результате:

1) наличия в кристалле небольших включений (размером 100 Å или более);

2) расширения дифракционных линий, рассмотренного в предыдущем параграфе и имеющего место также для центрального недиффрактированного пучка;

3) небольших медленно изменяющихся деформаций, простирающихся на достаточно большие расстояния (частный случай п. 2);

4) двойного рассеяния.

Гинье и Фурне [20] подробно рассматривают рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами, обусловленное первыми тремя причинами. Частицы, электронная плотность которых отлична от плотности окружающей среды, в которой они равномерно распределены, рассеивают рентгеновские лучи внутри малого угла θ . Интенсивность такого рассеяния определяется следующим экспоненциальным соотношением:

$$I(\theta) = I(0) n^2 f(R_0, \theta) \exp \left[-\frac{16\pi^2}{3\lambda^2} R_0^2 \sin^2 \theta \right], \quad (16.6)$$

где n — разность числа электронов в частице и в равном ей объеме среды; f — форм-фактор и λ — длина волны рентгеновских лучей; R_0 носит название *радиуса инерции*; он равен $\frac{1}{2}R\sqrt{2}$ для шарообразной частицы радиуса R и равен $d/2$ для тонкого диска радиуса R и толщиной d . В первом случае $f=1$, во втором $\lambda^2/4\pi^2 R^2 \sin^2 \theta$. Очевидно, что R_0 определяется размером и формой частицы, в то время как n — только размером. Заметим, что различить этот вид малоугольного рассеяния от случаев, указанных в п. 2 и 3, весьма трудно. Подробности можно найти в книге Гинье²⁾.

Существует еще один очень важный и примечательный механизм рассеяния под малыми углами [19, 22, 33]. Рассмотрим *конус* рассеянных лучей, относящихся к некоторому брэгговскому рефлексу от одного зерна в случае поликристалла с достаточно большими зернами. Каждый диффрактированный луч может быть в свою очередь рассеян соответственно ориентированной системой плоскостей другого зерна. В дальнейшем рассматриваются только сильные рефлексy. Каждый продиффрактировавший луч

¹⁾ Bailey, неопубликованная работа. (В работе Бейли [54*] указано растяжение 25% и подчеркивается, что оценка плотности дислокаций весьма грубая.— *Прим. ред.*)

²⁾ См. также теоретический расчет [55*] малоугольного рассеяния от статистически расположенных дислокаций.— *Прим. ред.*

создает большое число вторичных конусов. Подобные вторичные конусы от различных первичных лучей покрывают более или менее однородно все поле и создают однородный и, следовательно, ненаблюдаемый фон; последний может наблюдаться лишь в небольшом числе пятен и прежде всего вблизи *центрального пятна* (первичного пучка), где этот фон особенно силен. Это связано с тем, что все конусы, относящиеся к двум последовательным отражениям с *одним и тем же* брэгговским углом, должны проходить через центральное пятно. Поэтому следует ожидать, что в непосредственной близости вокруг направления распространения первичного луча возникнет определенный дополнительный фон, вызванный двойным отражением (главным образом от плоскостей с малыми индексами). Этот эффект проявляется при наличии мозаичной структуры. В совершенном монокристалле двойное рассеяние невозможно, за исключением некоторых направлений первичного пучка.

Локальные изменения распределения электронной плотности в масштабах, лишь немного превышающих длину волны рентгеновского излучения, могут быть вызваны дислокационными ядрами, лакунами (пустотами) или включениями в кристалле, т. е. флуктуациями плотности кристаллической решетки. Поскольку упомянутые отклонения сказываются на эффекте малоугольного рассеяния лишь в том случае, если они простираются более чем на несколько постоянных решетки, точечные дефекты не могут быть обнаружены этим методом. Напротив, искажения решетки вблизи дислокаций вносят заметный вклад в малоугольное рассеяние [14]. Штеле и Зегер [42] установили, что нелинейные деформации¹⁾, также возникающие в дислокационном ядре, дополнительно приводят к значительным изменениям плотности, что еще более усиливает рассеяние под малыми углами за счет дислокаций. Этот нелинейный эффект дислокационного ядра имеет место как для краевых, так и для винтовых дислокаций (которые в линейном приближении вообще не дают малоугольного рассеяния [39]). Изменения объема, связанные с нелинейными эффектами в дислокационном ядре, составляют примерно 1 атомный объем на плоскость решетки, пересекающую дислокацию. Ломер [28] очень простым способом оценил порядок этой величины, выразив ее через константу Грюнайзера теплового расширения (которое также относится к нелинейным эффектам). Зависимость интенсивности рассеяния от угла для случая полной дислокации в первом приближении выражается экспоненциальной функцией типа (16.6). В случае расщепленной дислокации (как в металлах с кубической гранецентрированной решеткой) интенсивность рассеяния существенно меняется в зависимости от угла между первичным пучком рентгеновских лучей и плоскостью дефекта упаковки.

Блиш [6] измерил интенсивности рентгеновского рассеяния под малыми углами пластически деформированными кристаллами меди, никеля, алюминия и цинка и нашел, что экспериментальные значения интенсивности очень велики; они во много раз больше теоретических значений, вычисленных на основе учета дислокационных ядер и неупругих деформаций. Аткинсон [2] отметил подобное же расхождение (в 100 раз) для меди и алюминия. Он считает, что такое разногласие вызвано преобладанием двойного брэгговского отражения над рассеянием на дислокационных ядрах. Высокая интенсивность двойного брэгговского отражения в случае наклепанных образцов объясняется малой разориентацией

¹⁾ Нелинейные деформации — это деформации столь большие, что для их описания требуется нелинейная теория упругости. — *Прим. ред.*

блоков, что, разумеется, способствует увеличению интенсивности двойного рассеяния. Герольд и Фрике [19], исследуя малоугольное рассеяние в деформированных монокристаллах, нашли, что оно также вызвано двойным отражением, а не наличием пустот. Все эти данные убедительно свидетельствуют о том, что вариации плотности и пустоты обуславливают лишь небольшую часть наблюдаемого рассеяния под малыми углами в деформированных металлах. Этот вывод подтверждается также отсутствием корреляции между интенсивностью малоугольного рассеяния и возвратом механических свойств в процессе отжига [33]. Малоугольное рассеяние чувствительно только к наличию разориентированных участков, а не к числу дефектов.

Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами может также быть вызвано в металле неоднородностью химического состава. Статистические флуктуации состава в разупорядоченных сплавах приводят к слабому, не зависящему от угла рассеянию. Небольшое отклонение от беспорядочного распределения тотчас же приводит к значительному усилению рассеяния при очень малых углах. Этот вид малоугольного рассеяния становится особенно заметным, если происходит образование выделений, даже в субмикроскопических областях. Гинье и его сотрудники подробно исследовали это явление при изучении старения сплавов; к упомянутому вопросу мы еще вернемся в гл. 21, посвященной процессам распада. Здесь же мы только отметим, что с помощью малоугольного рассеяния были обнаружены несколько определенных стадий распада сплавов Al—Ag и Al—Cu (зоны Гинье — Престона).

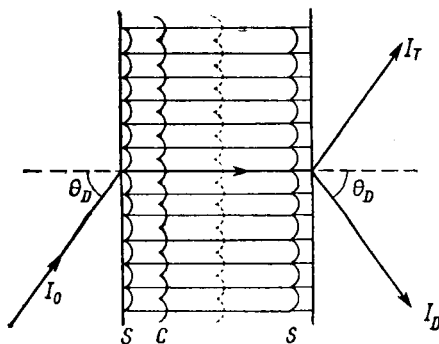
2. Аномальное прохождение

Обнаружение очень малых деформаций решетки или тем более отдельных дислокаций с помощью рентгеновских методов, описанных в § 2, очень затруднительно. Расширение линий и другие аналогичные эффекты снижаются до уровня, лежащего в пределах погрешностей эксперимента, если плотность дислокаций становится меньше 10^4 см^{-2} (средняя деформация решетки 10^{-3} — 10^{-4}). Поэтому в случае меньших значений плотности дислокаций рентгеновские методы уже не являются надежными. Борманн еще в 1925 г. и недавно Хантер [24] обратили внимание на возможность обнаружения деформаций решетки порядка 10^{-5} с помощью несколько отличного от описанных рентгеновского метода. Этот метод основан на явлении аномального прохождения рентгеновских лучей сквозь (почти) совершенный кристалл (фиг. 87). На пластину совершенного кристалла направляется пучок рентгеновских волн под таким углом θ_D , чтобы от соответствующей системы плоскостей возникло брэгговское отражение. В теории дифракции показывается, что входящий в кристалл луч может быть разложен на систему двух стоячих волн (S и C на фиг. 87). Одна из них имеет узлы в плоскостях решетки (синусная волна), другая имеет узлы на половине расстояния между этими плоскостями (косинусная волна). Если пластина не слишком тонка, то вторая волна благодаря сильному взаимодействию с атомами полностью поглощается. Если кристалл идеальный и атомы очень малы, то, поскольку взаимодействие синусной волны с решеткой практически отсутствует, эта волна достигает другой стороны пластины почти без потери интенсивности (которая равна половине интенсивности падающего луча I_0). При выходе из пластины рентгеновский луч опять разлагается на проходящую волну I_T и дифрагированную I_D . Если поглощение синус-

ной волны полностью отсутствует, то интенсивности обоих лучей равны $I_0/4$. Используя методы теории дифракции рентгеновских лучей, Хантер показал, что для почти идеального кристалла интенсивность проходящего пучка определяется следующей формулой:

$$I_T = \frac{1}{4} I_0 \exp \left[-\mu_0 t \left(1 - \frac{\varepsilon}{\sqrt{A^2 (\theta_D - \theta)^2 + 1}} \right) \right], \quad (16.7)$$

где μ_0 — коэффициент поглощения рентгеновских лучей в данном веществе, t — толщина кристалла в направлении распространения луча, а ε учитывает конечные размеры атомов и неидеальную параллельность



Ф и г. 87. Аномальное прохождение рентгеновских лучей.

Падающий под брэгговским углом θ_D пучок с интенсивностью I_0 может быть разложен на две стоячие волны: «синусную» S с узлами в плоскости решетки и «косинусную» C , сдвинутую по фазе на $\pi/4$. Только первая из этих волн проходит с очень малым поглощением в случае совершенного кристалла и приводит к возникновению на другой стороне кристалла проходящей волны I_T и дифрагированной волны I_D .

поверхности пластины. В идеальном случае, рассмотренном выше, $\varepsilon = 1$, что действительно приводит к $I_T = I_0/4$ при $\theta = \theta_D$ ¹⁾. Для несовершенного кристалла $\varepsilon < 1$. В общем случае ε зависит только от мнимой части структурного фактора (коэффициента поглощения).

Поскольку ε стоит в показателе экспоненциальной функции, то эффект аномального прохождения очень быстро падает с ростом несовершенства кристалла и может быть обнаружен лишь в весьма совершенных кристаллах. Даже такое небольшое отклонение от совершенства, как присутствие небольшого числа дислокаций, уже сильно сказывается на интенсивности аномально проходящего пучка. Хантер исследовал аномальное прохождение сквозь пластину так называемого бездислокационного германия, используя для отражения плоскости (220) с большим межплоскостным расстоянием. В этом случае для совершенного кристалла ε равняется 0,953 (отличие от единицы вызвано конечными размерами атомов). В таких кристаллах легко может быть обнаружена деформация решетки порядка 10^{-5} .

Исследование аномального прохождения микропучка (шириной около 1μ) должно привести к выявлению отдельных дислокаций в почти идеальном кристалле. Действительно, недавно появилось сообщение, что описанным методом наблюдались отдельные дислокации в германии [10].

¹⁾ θ — угол падения, θ_D — угол Вульфа — Брэгга. Значение коэффициента A и область применимости формулы (16.7) см. в работе Хантера [24]. — Прим. ред.

Методы Берга — Барретта и Бонзе — Каплера, основанные на исчезновении первичной экстинкции в идеальном (если не считать присутствие отдельных дислокаций) кристалле, дают возможность наблюдения дислокаций, только когда они находятся в поверхностных слоях [32]. Ланг [27] развил более мощный метод «проекционной топографии»¹⁾.

§ 4. Дифракция нейтронов на дефектах решетки

1. Введение

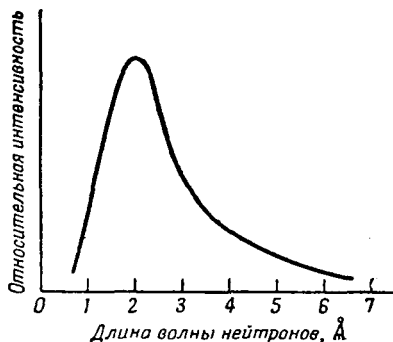
Нейтроны также рассеиваются кристаллической решеткой, поскольку и они могут быть представлены в виде волновых пакетов. Длина волны нейтронов, обладающих кинетической энергией E , дается выражением

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \sqrt{\frac{h^2}{2mE}}, \quad (16.8)$$

где m — масса и v — скорость нейтрона, h — постоянная Планка. Нейтроны с энергией 1 Мэв обладают в соответствии с этой формулой длиной волны около 0,0003 Å и поэтому не подходят для дифракционных исследований. Однако так называемые *тепловые* нейтроны с энергией $\sim 0,025$ эв имеют длину волны, несколько меньшую 2 Å. Оба эти сорта нейтронов легко получаются в ядерных реакторах. Пример спектра тепловых нейтронов из реактора представлен на фиг. 88.

«Монохроматические» нейтроны могут быть получены, например, отражением пучка нейтронов от кристалла. Угол отражения зависит от длины волны, поэтому, используя только те нейтроны, которые отражаются под определенным углом, можно получить достаточно монохроматический пучок. Однако всегда остается некоторый разброс по длине волны, который в лучшем случае составляет несколько сотых ангстрема. Следовательно, длина волны нейтронов значительно менее четко определена по сравнению со случаем рентгеновских лучей, так как для последних ширина линии составляет несколько десятитысячных ангстрема. Относительные интенсивности дифрагированных нейтронных пучков, выраженные в единицах потока частиц или числом квантов, также значительно — примерно на 5 порядков — ниже, чем в случае обычной рентгеновской дифракции.

Однако существуют и более важные отличия. В то время как рентгеновские лучи рассеиваются электронной оболочкой атомов и рассеяние возрастает при увеличении атомного номера и сильно зависит от угла, нейтроны взаимодействуют с атомными ядрами²⁾. Последнее взаимодействие частично можно рассматривать как рассеяние *твердых шаров* (типа

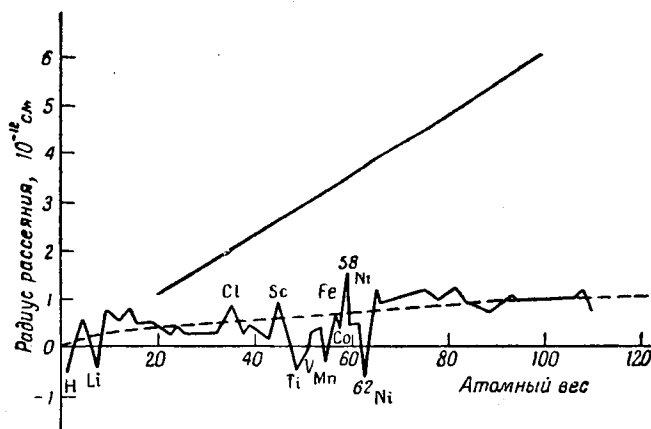


Ф и г. 88. Спектр тепловых нейтронов, испускаемых ядерным реактором обычного типа (Бэкон [4]).

¹⁾ Из отечественных работ в этом направлении укажем на [56*]. — Прим. ред.

²⁾ Кроме того, имеет место и взаимодействие магнитного момента нейтрона с орбитальным и спиновым моментом электронов, которое используется для анализа магнитной структуры ферромагнетиков и антиферромагнетиков. — Прим. ред.

упоминавшегося в гл. 14): ядра ведут себя как не проникающие друг в друга шары. Рассеяние является изотропным и для медленных нейтронов не зависит от длины волны (λ много больше размеров ядра). Рассеяние по типу твердых шаров медленно и монотонно возрастает с атомным весом. Однако на него накладывается резонансное рассеяние. Падающий нейтрон и рассеивающее ядро образуют на первом этапе взаимодействия составное ядро, которое может находиться в одном из своих возбужденных состояний. В этом случае возникает дополнительное рассеяние, изменение фазового угла и т. п. Указанный вид рассеяния для медленных нейтронов также не зависит от длины волны (ширина резонансного уровня всегда много больше энергии нейтрона), однако он резко и скачкообразно меняется с атомным номером. Вследствие сдвига фаз амплитуды рассеяния по типу твердых шаров и резонансного рассеяния могут иногда иметь



Ф и г. 89. Нейтронные радиусы рассеяния различных атомных ядер (нижняя кривая) и абсолютные амплитуды рентгеновского рассеяния (верхняя кривая, $\sin\theta/\lambda = \frac{1}{2} \text{ \AA}^{-1}$) (Бэкон [4]).

даже противоположные знаки. На фиг. 89 представлены экспериментальные значения нейтронных радиусов рассеяния (которые по порядку величины всегда совпадают с собственным радиусом ядра) в зависимости от массового числа; там же приведен для сравнения эффективный радиус рентгеновского рассеяния. Хотя нейтроны рассеиваются значительно слабее, чем рентгеновские лучи, скачкообразная зависимость рассеяния нейтронов от атомного веса иногда дает возможность различить соседние элементы периодической системы или наблюдать легкие атомы, что не может быть осуществлено с помощью рентгеновского анализа (см. также табл. 23¹⁾).

Третий фактор, обуславливающий рассеяние нейтронов, состоит во взаимодействии между *спином* нейтрона и ядерным *магнитным моментом*, если таковой имеется. Это обстоятельство особенно существенно при исследовании ферромагнитных веществ, но здесь мы не будем на этом останавливаться²⁾.

¹⁾ Следует, однако, заметить, что и в рентгенографии использование аномального поглощения позволяет в некоторых случаях различать близкие по атомному номеру элементы путем подбора соответствующего характеристического излучения. — Прим. ред.

²⁾ Методика и результаты нейтронографических исследований (по состоянию на 1954 г.) изложены в книге Бэкона [57*]. — Прим. ред.

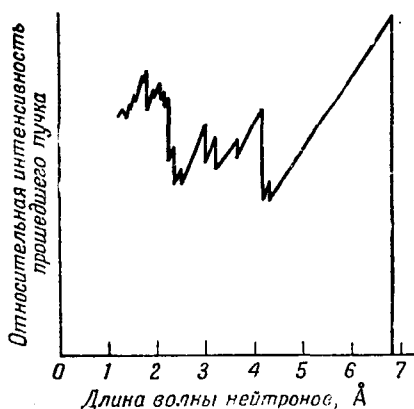
2. Экспериментальная методика

Рассеяние нейтронов атомами кристаллической решетки вполне аналогично рассеянию рентгеновских лучей. Дифракционные максимумы возникают при отдельных дискретных углах рассеяния, определяемых известной формулой Брэгга. Однако экспериментальная техника регистрации, разумеется, существенно отлична; так, например, фотометод не применяется. Благодаря малому коэффициенту поглощения нейтронов в большинстве кристаллов пучок нейтронов ослабляется почти исключительно за счет отражений (и для исследования необходимы большие кристаллы объемом несколько кубических сантиметров). Поэтому роль вторичной экстинкции для сильных рефлексов при дифракции нейтронов становится весьма существенной, в то время как при рентгеновской дифракции — это в основном только поправка. Используя тонкие кристаллы, мы можем исключить вторичную экстинкцию, но тогда интенсивности рефлексов становятся очень малыми (10^{-4} на атомную плоскость). С другой стороны, большая глубина проникновения нейтронов в ряде случаев представляет известные преимущества.

Благодаря малому поглощению динамические эффекты в совершенном кристалле малы, однако существование мозаичной структуры приводит, как и в случае рентгеновских лучей, к первичной экстинкции¹⁾. Малое поглощение дает возможность измерять скачкообразные изменения интенсивности *проходящих* нейтронов в зависимости от их энергии (длины волны). Эти изменения отражают распределение межплоскостных расстояний в решетке (фиг. 90).

В табл. 23 представлены амплитуды рассеяния тепловых нейтронов различными ядрами, абсолютные значения атомных амплитуд рентгеновского рассеяния (Cu, K_{α} -излучение) и соответствующие сечения поглощения.

В нейтронографии полностью отсутствует систематическое различие величины амплитуды рассеяния тяжелых и легких атомов, которое не позволяет наблюдать с помощью рентгеновских методов легкие атомы в присутствии тяжелых. Поэтому, как уже было отмечено выше, метод дифракции нейтронов особенно удобен для локализации в кристаллах легких элементов, особенно водорода (дейтерия), хотя ограниченная разрешающая способность, присущая методу, может привести к серьезным затруднениям. В сплавах с близкими по атомному номеру компонентами (например, Ni_3Mn или $FeCo$) нейтронография позволяет различать два сорта атомов и оценивать, например, степень упорядоченности, что невозможно сделать рентгенографическими методами. Кроме того, можно различить разные изотопы одного и того же элемента, которые рассеивают рентгеновские лучи совершенно одинаково.



Фиг. 90. Скачкообразное изменение интенсивности проходящего пучка нейтронов в графите в зависимости от длины волны (Бэкон [4]).

Пики соответствуют началу когерентного рассеяния от различных семейств кристаллографических плоскостей.

¹⁾ По-видимому, автор имеет в виду вторичную экстинкцию. — Прим. ред.

Таблица 23

Абсолютные амплитуды рассеяния нейтронов $[b]$ и рентгеновских лучей f ($\theta=0$), а также соответствующие сечения поглощения σ_n (при 1,08 Å) и σ_x (при 1,54 Å) [5]

Элемент	$ b $, 10^{-12} см	$f(\theta=0)$, 10^{-12} см	σ_n (1,08 Å), 10^{-24} см ²	σ_x (1,54 Å), 10^{-24} см ²
H	0,38	0,28	0,19	—
Li	0,18	0,84	40	—
Be	0,78	1,13	0,005	20
C	0,66	1,69	0,003	109
N	0,94	1,97	1,1	196
O	0,58	2,25	0,0005	336
F	0,55	2,53	0,01	547
Na	0,35	3,09	0,28	1 170
Mg	0,54	3,38	0,04	1 630
Al	0,35	3,65	0,13	2 170
Si	0,40	3,95	0,06	2 810
P	0,50	4,23	0,09	3 730
S	0,31	4,5	0,28	4 820
Cl	0,99	4,8	19,5	5 040
K	0,35	5,3	1,2	9 230
Ca	0,49	5,6	0,25	11 380
Sc	1,02	5,8	7,1	13 800
Ti	0,38	6,2	3,5	16 160
V	0,05	6,5	2,8	19 100
Cr	0,35	6,8	1,8	22 200
Mn	0,37	7,0	7,6	25 700
Fe	0,96	7,3	1,4	29 800
Co	0,28	7,6	21	34 300
Ni	1,03	7,9	2,7	4 750
Cu	0,76	8,2	2,2	5 620
Zn	0,59	8,5	0,6	6 350
Ge	0,84	9,0	1,3	8 300
As	0,63	9,3	2,5	9 450
Se	0,89	9,6	7,4	10 700
Br	0,67	9,8	3,8	12 020
Mo	0,66	11,8	1,4	26 000
Pd	0,63	12,9	4,0	36 400
Ag	0,61	13,3	36	39 600
Cd	?	?	2100	43 400
Cs	0,49	15,5	17	75 900
Ba	0,53	15,8	0,6	81 300
W	0,47	20,8	11	51 800
Pt	0,95	22,0	5	66 000
Au	0,76	22,2	57	69 500
Hg	1,31	22,5	210	73 600
Pb	0,96	23,1	0,1	82 200
Bi	0,89	23,3	<0,01	86 800
Th	1,01	25,2	?	125 000
U	0,85	25,8	2,1	138 000

Дефекты кристаллов также исследовались методом дифракции нейтронов, однако многие результаты еще не опубликованы. В этой области нейтронная дифракция не имеет преимуществ по сравнению с рентгеновской, за исключением принципиальной возможности выявления точечных дефектов и их движения путем выбора соответствующей энергии нейтронов (и тем самым длины волны).

Для дальнейшего выяснения причины расширения дифракционных линий — вызвано ли оно микродеформациями или малым размером областей когерентного рассеяния (см. § 2) — Вейсс [45] исследовал интенсивность *проходящего* пучка нейтронов в зависимости от длины волны. Скачки интенсивности проходящего пучка, связанные с дифракционными максимумами, должны в известной степени сглаживаться непрерывными искажениями решетки, в то время как от размеров частиц их форма не должна зависеть. Поскольку наблюдались определенные различия в форме некоторых (хотя и не всех) дифракционных скачков на «кривой прохождения» наклепанной и отожженной α -латуни, Вейсс полагает, что в деформированном образце имеет место расширение линий за счет деформаций.

Рассеяние нейтронов под малыми углами не является достаточно удобным методом для изучения дефектов, величина которых превосходит атомные размеры. Действительно, вследствие малой рассеивающей способности только одновременное отражение от большого числа дефектов может дать существенный вклад в рассеяние нейтронов вблизи первичного пучка; однако этот метод очень удобен для изучения структуры жидкостей. Недавно было измерено малоугольное рассеяние нейтронов наклепанными металлами и проведено сравнение с данными по рентгеновскому рассеянию под малыми углами, полученными в работе Блиина, цитированной в § 3, п. 1 (разумеется, надо иметь в виду большую разницу в длинах волн). Рассеяние нейтронов оказалось в 100—1000 раз слабее рентгеновского и сравнимо с теоретической величиной рассеяния на дислокациях. Поэтому можно считать, что сильное рассеяние, которое обнаружил Блин, вызвано не дефектами решетки, а другими причинами (двойное отражение, см. предыдущий параграф¹⁾).

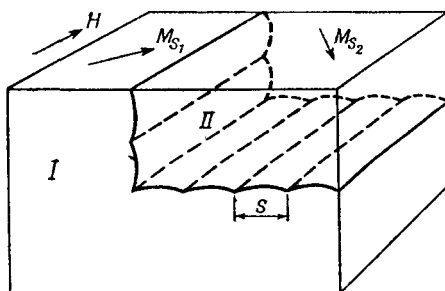
Помимо нейтронов и рентгеновских лучей, другие быстрые частицы, которые можно рассматривать как волновые пакеты, также обнаруживают дифракционные эффекты при взаимодействии с кристаллическими твердыми телами. Прежде всего это относится к электронам, которые при энергиях 10—50 кэв обладают длиной волны 0,1—0,01 Å. Однако ввиду сильного поглощения с помощью электронов могут исследоваться лишь очень тонкие слои вещества: толщиной 100 Å при исследовании на прохождение и поверхностные слои — на отражение. Поэтому метод дифракции электронов (электронография) особенно полезен при изучении *поверхностных* эффектов. Как уже упоминалось в гл. 6, электронография была успешно применена для визуального наблюдения в тонких металлических фольгах отдельных дислокаций и дефектов упаковки [23]. Поскольку этот аспект дифракционных исследований выходит за рамки настоящей главы, мы отсылаем читателя к гл. 6. Однако подчеркнем, что принципы метода те же самые, что и при использовании рассеяния микропучков, поскольку в обоих случаях деформации вокруг дислокаций вызывают уменьшение интенсивности проходящего пучка. Возможность наблюдения дефектов упаковки также определяется интерференционными явлениями.

¹⁾ См. [58*].— Прим. ред.

В заключение укажем для полноты на явление неупругого рассеяния нейтронов, возникающее при обмене энергией между очень медленными нейтронами и колебаниями решетки. Исследование этого процесса может дать сведения о спектре колебаний кристаллической решетки¹⁾.

§ 5. Дислокации и магнитные свойства

В ферромагнитных материалах дефекты решетки влияют на такие структурно-чувствительные магнитные свойства, как проницаемость (или восприимчивость), коэрцитивная сила и гистерезисные потери. Некоторые теоретические соображения по этому вопросу были высказаны Керстеном [25]. Кёстер и его школа в Штутгарте провели многочисленные экспериментальные исследования влияния пластической деформации (а также распада и закалки) на коэрцитивную силу железных сплавов. Эти работы опубликованы в *Zeitschrift für Metallkunde* и других немецких журналах; мы уже ссылались на часть из этих работ. Поскольку исследование магнитных свойств было в основном подчинено изучению процессов распада и деформирования, а влияние собственно дефектов



Ф и г. 91. Образование выпуклостей на границе между двумя магнитными доменами с величиной намагниченности M_{s1} и M_{s2} под влиянием приложенного магнитного поля H .

Дислокации, среднее расстояние между которыми равно s , удерживают доменную границу в возникающем силовом поле.

структуры не исследовалось, мы не будем здесь подробно обсуждать эти работы, хотя они и представляют интерес. Браун [11] провел теоретическое и экспериментальное исследование влияния дислокаций на величину магнитного насыщения, не являющегося структурно-чувствительной характеристикой; как и можно было ожидать, влияние дислокаций оказалось незначительным. Однако приближение к насыщению очень существенно зависит от наличия дефектов решетки (см. ниже).

Для объяснения влияния дислокаций на коэрцитивную силу и магнитную проницаемость Керстен предположил существование взаимодействия между дислокациями и границами ферромагнитных доменов (фиг. 91). Дислокации в определенной степени закрепляют доменные границы: приложение не слишком сильного поля H , стимулирующего рост одного домена (I) за счет другого (II), не смещает границу как целое, а приводит лишь к образованию на ней выпуклостей между удерживаю-

¹⁾ См., например, [59*]. Рассеяние холодных нейтронов на спиновых волнах в ферромагнетике исследовалось экспериментально в работе [60*].— *Прим. ред.*

щими границу дислокациями. Коэрцитивная сила может в этом случае рассматриваться как такая напряженность поля H_c , при которой *обратимое* движение доменных границ сменяется *необратимым* отделением границы от дислокаций (скачок Баркгаузена).

Совершенно аналогично критерию устойчивости для источника Франка — Рида (см. гл. 3) критической формой для выпуклой части границы является полукруг. Это не удивительно, так как оба эффекта определяются линейным или соответственно поверхностным натяжением, которое пропорционально увеличению размеров дислокации или границы. Критическая напряженность поля оказалась следующим образом связанной с расстоянием s между дислокациями:

$$H_c = \frac{2\sqrt{2}}{\mu_0} \frac{\gamma}{sM_s}, \quad (16.9)$$

где γ — поверхностная энергия доменной границы, M_s — величина намагниченности насыщения, μ_0 — проницаемость вакуума (постоянная индукции в системе единиц Джирджиджи)¹⁾. Эта формула согласуется с опытом для отожженных железа, никеля и их сплавов, если предположить, что $s=10^{-3}$ см, что соответствует (низкой) плотности дислокаций 10^6 см⁻². Не только коэрцитивная сила ферромагнетика, но и его начальная проницаемость μ_i определяется подвижностью доменных границ; поэтому дислокации должны влиять также на величину μ_i . Керстен, исходя из своей дислокационной модели, вывел следующее теоретическое соотношение между H_c и μ_i :

$$H_c(\mu_i - 1) \approx \frac{1}{6} M_s \frac{s}{L}, \quad (16.10)$$

где L — средний размер доменов, который обычно также равен $\sim 10^{-3}$ см или несколько больше. Обнаружено удовлетворительное согласие (16.10) с экспериментальными значениями; аналогичное соотношение существует и для гистерезисных потерь. Однако этот факт еще не может служить однозначным доказательством влияния *дислокаций*.

Точный механизм взаимодействия, благодаря которому дислокации могут закреплять доменные границы (толщина которых составляет сотни ангстрем и, следовательно, много больше размеров дислокаций), еще не выяснен. По-видимому, это взаимодействие скорее магнитного, чем упругого происхождения²⁾. Такой вывод, а также низкая получающаяся плотность дислокаций, образующие основу теории Керстена, были подвергнуты критике в работе Дитце [16]. Дитрих и Кнеллер [15] исследовали характер *приближения* намагничивания ферромагнитных кристал-

¹⁾ Джирджиджи в 1904 г. предложил в качестве фундаментальных единиц системы электрических единиц килограмм, секунду и ом. [65*]. — *Прим. ред.*

²⁾ Взаимодействие доменных границ с малоугловыми дислокационными границами наблюдалось при помощи порошковых фигур в работе [61*]. В изложенной работе Керстена механизм закрепления границы на дислокациях не конкретизировался и предполагалось, что граница не срывается с дислокаций прежде, чем произойдет потеря упругой устойчивости прогнувшейся в цилиндрическую поверхность границы. Вицена [62*] рассмотрел механизм закрепления, основанный на взаимодействии границы с упругим полем дислокации (влияние полей рассеяния оказалось несущественным), и получил для H_c выражение $H_c = (\sqrt{D/2} M_s) (\delta/L) R \sqrt{\ln(L/\delta)}$, где D — плотность дислокаций, δ — толщина границы, L — размер домена, $\Delta E/\Delta x = R \cdot \sin \omega$, ΔE — изменение магнитоупругой энергии на единицу длины дислокации при смещении границы на расстояние $\Delta x = \frac{1}{2} \delta$, ω — угол между нормалью к границе и вектором Бюргерса (краевой) дислокации. См. также [63*]. — *Прим. ред.*

лов к насыщению в зависимости от деформации. Поэтому они применяли такие поля, в которых вектор намагниченности составляет лишь небольшой угол с направлением поля и движение доменных границ уже не играет роли. В этом случае проницаемость определяется процессами вращения вектора намагниченности, а физической величиной, которая определяет сопротивление вращению, является кристаллографическая магнитная анизотропия, а не энергия доменных границ.

Восприимчивость χ вещества в этой области следующим образом зависит от напряженности поля H :

$$\chi = \chi_0 + \frac{C_2}{H^2} + \frac{C_3}{H^3} + \dots \quad (16.11)$$

Здесь C_2 и C_3 — константы. Вышеупомянутые авторы исследовали изменение этих констант в зависимости от плотности дислокаций в монокристаллах никеля. Они нашли, что обе константы возрастают с величиной пластической деформации, и смогли даже выявить корреляцию между величинами изменения C_2 и C_3 , с одной стороны, и степенью и стадиями упрочнения (*I*, *II* и *III*; см. гл. 8) — с другой. Изложение этого вопроса с точки зрения напряжений, возникающих вблизи дислокаций, выходит за рамки настоящей книги; мы отсылаем интересующихся к работам Дитце [16] и Кронмюллера [26]¹⁾.

¹⁾ В работах [64*] делается попытка по экспериментальным данным о приближении к насыщению получить сведения о характере распределения дислокаций.—
Прим. ред.

Глава 17

ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В МЕТАЛЛАХ

Изучая внутреннее трение или затухание механических колебаний в кристаллах, можно получить ценные сведения о дефектах кристаллов. В частности, в металлах затухание сильно зависит от наличия дефектов и от взаимодействия дефектов между собой и с примесями.

В настоящей главе рассмотрены основные закономерности явления внутреннего трения и обсуждены наиболее важные механизмы, вызывающие затухание колебаний в *металлах*. Эти механизмы сгруппированы по типам дефектов, которые приводят к затуханию колебаний. Анализ процесса затухания в других материалах проводится в соответствующих главах.

§ 1. Механизмы внутреннего трения

1. Релаксация и неупругость

Соотношения, связывающие напряжения и деформации, в случае идеально упругих тел не зависят от времени. В большинстве случаев эти соотношения можно приближенно описать линейным тензорным уравнением (см. гл. 4)

$$\sigma = M \epsilon, \quad (17.1)$$

где M — тензор 4-го ранга коэффициентов упругости, который переходит в модуль Юнга при простом растяжении или сжатии и в модуль сдвига G при кручении проволоки круглого сечения¹⁾. В дальнейшем мы ограничимся этими простыми случаями, т. е. будем считать M — *модуль упругости* — *скалярной постоянной*, а напряжения и деформации — *скалярными функциями* пространственных координат (и времени).

Более общий класс явлений деформации в *вязких* средах описывается уравнениями, которые в отличие от (17.1) содержат также производные от напряжения и деформации по времени. Мы ограничимся рассмотрением относительно простого случая, когда уравнение содержит только первые производные по времени и, кроме того, является линейным. Тело, которое описывается таким уравнением вязкости, было названо Зине-

¹⁾ Если тело анизотропное, то упомянутые модули зависят от углов между направлением растяжения (осью проволоки) и кристаллографическими осями.—
Прим. ред.

ром [81] стандартным линейным твердым телом, а другими авторами (Новик [58]) — линейным вязкоупругим твердым телом.

Это уравнение может быть написано следующим образом:

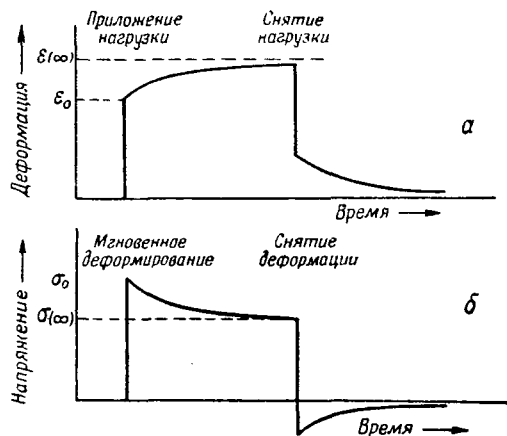
$$\sigma + \tau_1 \dot{\sigma} = M(\varepsilon + \tau_2 \dot{\varepsilon}), \quad (17.2)$$

где τ_1 и τ_2 — времена релаксации; точки обозначают производные по времени.

Предположим, что к телу мгновенно прикладывается постоянная нагрузка σ_0 . Тогда решение уравнения (17.2) имеет вид

$$\varepsilon(t) = M^{-1}\sigma_0 + (\varepsilon_0 - M^{-1}\sigma_0)e^{-t/\tau_2}. \quad (17.3)$$

Деформация скачкообразно увеличивается до ε_0 , а затем постепенно растет до конечной величины $\varepsilon(\infty) = \sigma_0/M$ (фиг. 92, а). Наоборот, как только нагрузка σ_0 снимается, деформация резко уменьшается на величину ε_0 , а затем постепенно снижается до нуля. Временная зависимость



Ф и г. 92. а — релаксация при постоянном напряжении; б — релаксация при постоянной деформации.

этого последствия или релаксации полностью определяется τ_2 — «временем релаксации деформации при постоянном напряжении». Если в теле мгновенно возникает постоянная деформация ε_0 , то напряжение мгновенно увеличивается до σ_0 , после чего оно постепенно уменьшается до конечной величины $\sigma(\infty) = M\varepsilon_0$ (фиг. 92, б). Временная зависимость этого уменьшения напряжения определяется τ_1 — «временем релаксации напряжения при постоянной деформации».

В обоих случаях пропорциональность между напряжением и деформацией после окончания процесса релаксации ($t \gg \tau_1$ или $t \gg \tau_2$) характеризуется модулем M , который называется *релаксированным* модулем упругости. С другой стороны, очень быстрое изменение нагрузки приводит к быстрому изменению деформации, которая, как следует из (17.2), также пропорциональна мгновенному значению напряжения. Но в этом случае коэффициент пропорциональности M' , равный

$$M' = \frac{\tau_2}{\tau_1} M, \quad (17.4)$$

называют *нерелаксированным* модулем упругости. Он всегда больше или в крайнем случае равен релаксированному модулю, поскольку в резуль-

тате рассеяния энергии $\tau_2 \gg \tau_1$. Обычно τ_2 и τ_1 отличаются всего на несколько процентов.

Значительный интерес представляет случай, когда нагрузка изменяется периодически. В этом случае в результате релаксации деформация отстает от напряжения. Полагая

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad \text{и} \quad \varepsilon = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)},$$

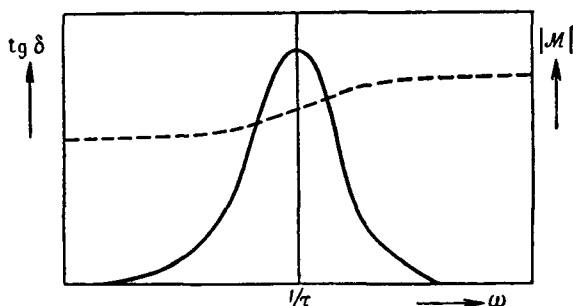
находим из уравнения (17.3)

$$(1 + i\omega\tau_1)\sigma_0 = M(1 + i\omega\tau_2)\varepsilon_0. \quad (17.5)$$

Амплитуды напряжения и деформации связаны комплексным модулем

$$\mathcal{M} = \frac{1 + i\omega\tau_2}{1 + i\omega\tau_1} M.$$

Тангенс угла сдвига фазы $\operatorname{tg} \delta$ определяется отношением мнимой и вещественной частей комплексного модуля. Таким образом,



Фиг. 93. Частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ (сплошная кривая) и $|\mathcal{M}|$ (пунктирная кривая) для простой релаксации.

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\omega \Delta\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (17.6)$$

где

$$\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1 (> 0), \quad \tau = \sqrt{\tau_1 \tau_2}. \quad (17.7)$$

Угол сдвига фазы максимален, когда $\omega = 1/\tau$. При этом он достигает значения

$$\beta = (\operatorname{tg} \delta)_{\max} = \frac{1}{2} \frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{1}{2} \frac{\Delta M}{M}, \quad (17.8)$$

где $\Delta M = M' - M^1$). На фиг. 93 показана частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ и абсолютного значения комплексного модуля $\mathcal{M}$

$$|\mathcal{M}| = \frac{1 + \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau_1^2} M. \quad (17.9)$$

Из уравнения (17.5) непосредственно вытекает, что при $\omega \ll 1/\tau$ имеем $|\mathcal{M}| = M$. В данном случае в течение каждого периода колебаний процесс релаксации успевает пройти почти полностью и сдвига фазы не происходит. При высокочастотной нагрузке, когда $\omega \gg 1/\tau$,

¹⁾ Наличие разности между статическим (релаксированным) и динамическим (нерелаксированным) модулями, обозначаемыми часто E и E' , называется ΔE -эффектом. — *Прим. ред.*

$|M|$ приближается к предельному значению

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} M,$$

равному нерелаксированному модулю, так как в течение одного периода колебаний релаксация практически совсем не успевает пройти.

Когда угол сдвига фазы δ мал, что обычно имеет место на практике ($\operatorname{tg} \delta \approx \delta$), эту величину часто обозначают символом Q^{-1} ; Q — добротность системы, в которой возбуждены механические колебания. Этот термин введен по аналогии с затуханием электромагнитных колебаний в электрических контурах. Последствие сопровождается *рассеянием* (*диссипацией*) энергии; рассеяние энергии за период равно

$$\Delta W = \operatorname{Re} \int_0^{2\pi/\omega} \sigma \dot{\varepsilon} dt.$$

Пусть, как и ранее, $\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}$ и $\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)}$, тогда

$$\Delta W = \pi \sigma_0 \varepsilon_0 \sin \delta.$$

Относительное рассеяние энергии определяется выражением

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi \sin \delta.$$

По аналогии с теорией электромагнитных контуров *добротность* можно определить следующим образом:

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W} = \sin \delta. \quad (17.10)$$

Когда угол сдвига фазы δ мал, $\sin \delta$ и $\operatorname{tg} \delta$ приблизительно равны и вышеуказанное соотношение становится очевидным. Когда угол δ не мал, (теоретический случай), из (17.10) и (17.6) следует общее соотношение

$$Q^{-1}(\omega) = \frac{\omega \Delta \tau}{\sqrt{(1 + \omega^2 \tau^2)^2 + \omega^2 \Delta \tau^2}}. \quad (17.11)$$

В случае свободных колебаний рассеяние энергии вызывает постепенное уменьшение амплитуды колебаний образца. Мерой уменьшения амплитуды колебаний обычно служит *логарифмический декремент* Λ , который связан с Q^{-1} равенством

$$\Lambda = \pi Q^{-1}. \quad (17.12)$$

Изложенные представления непосредственно применимы к затуханию собственных колебаний образца, которые обычно и исследуются в опытах по внутреннему трению. Однако иногда изучают несколько иное явление — *затухание* звуковых волн, возбужденных в образце внешним источником. В случае волн чистого сжатия или чистого сдвига затухание свободных колебаний, логарифмический декремент (или Q^{-1}) и затухание (поглощение) вынужденных колебаний α тесно связаны между собой.

Для описания распространения волны деформации в этом случае мы будем использовать простое одномерное уравнение Ньютона

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma}{\partial x},$$

где ρ — плотность тела, u — локальное смещение в направлении x , а σ — локальное напряжение. Кроме того, имеем

$$\varepsilon = \frac{\partial u}{\partial x}.$$

Используя (17.3), можно получить следующее волновое уравнение для стандартного линейного твердого тела:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} + \tau_1 \frac{\partial^3 \Psi}{\partial t^3} = \frac{M}{\rho} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \tau_2 \frac{\partial^3 \Psi}{\partial x^2 \partial t} \right). \quad (17.13)$$

Здесь Ψ обозначает либо ε , либо σ , которые подчиняются одному и тому же уравнению [48].

Решение уравнения (17.13) для затухающей бегущей волны с частотой ω и волновым вектором $k = \omega/c$, где c — скорость звука в материале, имеет вид

$$\Psi = Ae^{-\alpha x} \cos(kx - \omega t).$$

Коэффициент затухания (поглощения) α имеет следующее значение:

$$\alpha = \frac{k}{\omega} \frac{\Delta \tau}{2\tau^2} \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{1}{2} k \frac{\omega \Delta \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (17.14)$$

С точностью до множителя $1/2k$ коэффициент α равен значению угла сдвига фазы для свободных колебаний, определяемого формулой (17.6). Таким образом,

$$\alpha = \frac{1}{2} k Q^{-1} = \frac{\omega}{2c} Q^{-1}. \quad (17.15)$$

Предположение о том, что угол сдвига фазы мал, эквивалентно предыдущему предположению $\Delta \tau \ll \tau$. Тогда для описания частотной зависимости затухания достаточно одного времени релаксации τ . Во многих случаях релаксация происходит с участием диффузионного движения атомов. При этом время релаксации экспоненциально зависит от температуры

$$\tau = \tau_0 e^{H/kT}.$$

Здесь H обозначает энергию активации (точнее, энтальпию активации; см. гл. 2 и 18. — *Ред.*). Частота, при которой наблюдается максимальное затухание колебаний, также резко зависит от температуры

$$\omega_{\max} = \omega_{\max}(\infty) e^{-H/kT}. \quad (17.16)$$

Эта особенность упрощает измерения релаксации: вместо того чтобы при снятии всей кривой релаксации изменять частоту колебаний в пределах многих октав, достаточно (при постоянной частоте) изменить температуру на несколько десятков градусов.

Связанные между собой частотная и температурная зависимости внутреннего трения и отсутствие амплитудной зависимости из-за линейности (17.3) типичны для внутреннего трения релаксационного типа. Эти особенности помогают отличить внутреннее трение релаксационного типа от других видов внутреннего трения, которые рассматриваются ниже.

2. Релаксационный спектр

На практике редко встречаются релаксационные явления, которые полностью объясняются рассмотренной выше простой теорией. Это связано с тем, что обычно существует несколько или даже непрерывная совокупность времен релаксации — *релаксационный спектр*.

Когда зависимость напряжения от деформации линейна, справедлив следующий принцип суперпозиции [81].

Если $\varepsilon_1(t)$ — деформация, вызванная только одним напряжением $\sigma_1(t)$, а деформация $\varepsilon_2(t)$ обусловлена только напряжением $\sigma_2(t)$, то совместное действие напряжений σ_1 и σ_2 вызывает деформацию $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$. Для специального случая релаксации принцип суперпозиции можно выразить математически, а именно введем *функцию релаксации* $X(t)$, которая определяет деформацию в момент времени t за счет внезапно приложенного в момент $t=0$ напряжения, величина которого равна единице. Тогда произвольно изменяющееся напряжение $\sigma(t')$ вызовет следующую деформацию:

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t X(t-t') \dot{\sigma}(t') dt'. \quad (17.17)$$

В самом деле, за промежуток времени от t' до $t' + dt'$ напряжение увеличивается на величину $\dot{\sigma}(t')dt'$. Это дает приращение деформации в момент t , равное

$$d\varepsilon = X(t-t') \dot{\sigma}(t') dt'.$$

Интегрирование приводит к выражению (17.17).

Очевидно, что функция релаксации X полностью описывает неупругое поведение твердого тела. Неупругое поведение полностью определяется также спектром времен релаксации, который в свою очередь исчерпывающе описывается нормализованной функцией распределения времен релаксации $F(\tau)d\tau$. Ясно, что $F(\tau)$ и $X(t)$ должны быть связаны между собой. Можно показать, что функция релаксации является интегральным преобразованием релаксационного спектра [29]

$$X(t) = X(0) \int_0^{\infty} F(\tau) e^{-t/\tau} d\tau. \quad (17.18)$$

Когда спектр состоит только из одной линии, т. е. когда существует только одно время релаксации τ_r , функция $F(\tau)$ сводится к $\delta(\tau - \tau_r)$, так что (17.18) приводит к очевидному соотношению

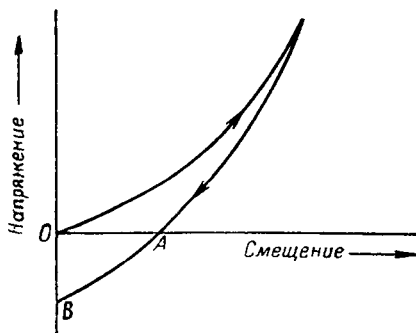
$$X(t) \doteq e^{-t/\tau_r}. \quad (17.19)$$

3. Механический гистерезис

Возможны и другие механизмы рассеяния энергии, т. е. внутреннего трения. Один из наиболее важных из них связан с *необратимыми изменениями состояния*. Механизмы затухания этого типа называются *гистерезисными*. Они исключительно разнообразны и не поддаются такому простому математическому описанию, как релаксационные явления. Обычно в интересующем нас случае механического гистерезиса необратимость можно выразить *неоднозначным* соотношением между напряжением и смещением: смещения в образце после снятия нагрузки не возвращаются к значениям, которые они имели до приложения нагрузки. На фиг. 94 схематически изображен простой случай гистерезиса. Величину затухания снова можно охарактеризовать величиной

$$Q^{-1} = \frac{\Delta W}{2\pi W},$$

определяющей угол, на который деформация отстает по фазе от напряжения при периодической нагрузке ($\Delta W/W$ является относительным рассеянием энергии за период колебаний). Внутреннее трение за счет гистерезиса не зависит от частоты. Последнее связано с тем, что соотношение напряжение — деформация в этом случае, по существу, не зависит от времени. Поскольку гистерезис является нелинейным процессом, энергетические потери за период колебаний обычно увеличиваются с ростом амплитуды деформации. Таким образом, гистерезисное внутреннее трение *увеличивается с амплитудой*. Эти два характерных свойства можно непосредственно противопоставить зависимости от частоты и отсутствию зависимости от амплитуды, типичным для релаксационного внутреннего трения.



Ф и г. 94. Схема, иллюстрирующая механический гистерезис.

После снятия нагрузки смещение не возвращается к своемуначальному нулевому значению (O), а остается равным определенной величине (A); остаточное напряжение можно устранить только в случае приложения противоположно направленного напряжения (B).

4. Резонансное затухание

Третий тип зависящего от частоты внутреннего трения можно наблюдать, когда при колебаниях образца происходят резонансные явления. В качестве примера можно привести колебания дислокаций около положения равновесия в резонансе с приложенным напряжением. Релаксационное и гистерезисное затухания в рассматриваемой области частот (это обычно высокие частоты) пренебрежимо малы. Однако при приближении частоты нагрузки к резонансной частоте происходит рассеяние энергии, приводящее к заметному затуханию. Например, при резонансе достигает заметного уровня излучение (в виде звуковых волн) энергии быстро колеблющимися дислокациями. Затухающие вынужденные колебания в одномерном случае можно описать следующим дифференциальным уравнением:

$$m\ddot{x} + \beta\dot{x} + \kappa x = Fe^{i\omega t}, \quad (17.20)$$

где m — масса колеблющегося объекта, κ — коэффициент квазиупругой силы (в случае гармонических колебаний он постоянен), а $Fe^{i\omega t}$ — сила, возбуждающая периодические колебания. При помощи члена $\beta\dot{x}$ обычно описывают затухание (сила вязкости). Решение (17.20) имеет следующий вид:

$$|x| = \frac{|F|}{m \sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \frac{\beta^2}{m^2} \omega^2}}, \quad (17.21)$$

где ω_0 — резонансная частота: $\omega_0 = \sqrt{\kappa/m}$.

Мерой внутреннего трения снова является относительное рассеяние энергии за период колебания

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W} = \frac{\omega/\tau_r}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2}{\tau_r^2}}}. \quad (17.22)$$

Здесь мы формально ввели время $\tau_r = m/\beta$ с целью показать сходство частотных зависимостей внутреннего трения резонансного и релаксационного типов [см. (17.11)]. Резонансное внутреннее трение как функция частоты также имеет максимум (при $\omega \approx \omega_0$) и не зависит от амплитуды, когда справедливо уравнение (17.20). Однако между этими типами внутреннего трения имеются и некоторые различия. В случае релаксационного внутреннего трения изменение времени релаксации τ приводит к сдвигу частоты, соответствующей максимуму Q^{-1} , но форма кривой затухания не претерпевает существенного изменения. На нее влияет только изменение $\Delta\tau$. В случае резонансного затухания частота максимума затухания обычно не зависит или мало зависит от величины «времени затухания» τ_r . Однако изменение τ_r приводит к сужению или расширению резонансного пика (ширина которого пропорциональна $1/\tau_r$). Чтобы отличить релаксационное затухание от резонансного, необходимо исследовать, как влияет на затухание изменение τ , вызванное, например, изменением температуры образца. Изменение температуры сильно влияет на релаксационное затухание [быстрое увеличение $\omega_{\text{макс.}}$ с температурой, согласно формуле (17.16)] и мало влияет на резонансное затухание (медленное падение ω_0 с увеличением температуры за счет уменьшения κ). Иными словами, резонансная частота обычно гораздо слабее зависит от параметров состояния (например, температуры), чем время релаксации.

Когда коэффициент затухания β и масса m стремятся к бесконечности, а их отношение τ_r остается конечным, различие между резонансным и релаксационным затуханием теряется. Уравнение (17.20) при отсутствии внешней силы можно записать следующим образом:

$$\frac{d\dot{x}}{dt} = -\frac{\dot{x}}{\tau_r} - \omega_0^2 x.$$

Разделив обе части уравнения на

$$\frac{dx}{dt} \equiv \dot{x},$$

получим

$$\frac{d\dot{x}}{dx} = \frac{-\frac{\dot{x}}{\tau_r} - \omega_0^2 x}{\dot{x}} = -\frac{1}{\tau_r} - \omega_0^2 \frac{x}{\dot{x}}.$$

Если при фиксированном τ_r величины m и β стремятся к бесконечности, то ω_0 стремится к нулю, так что

$$\frac{d\dot{x}}{dx} = -\frac{1}{\tau_r}.$$

Решение этого уравнения имеет типичный для релаксационной зависимости вид

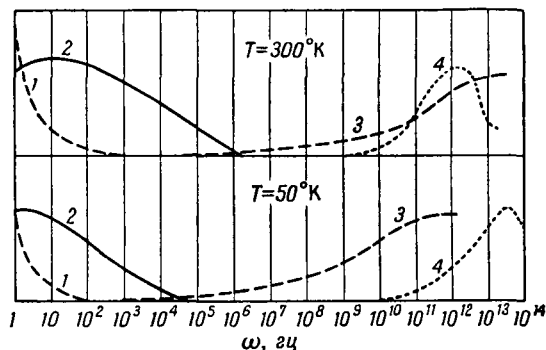
$$x = x_0 e^{-t/\tau_r} + x_1.$$

Следовательно, релаксацию можно рассматривать как частный случай резонансного затухания.

5. Вязкое затухание

Затухание, которое нельзя отнести ни к одному из разобранных выше типов затухания, мы будем называть *вязким затуханием*. Элементарные

процессы этого затухания могут быть выяснены только в результате очень детальных исследований. В качестве типичного примера вязкого поведения материала можно указать на случай релаксации с очень широким сплошным спектром времен релаксации или на случай *связанных* релаксаций. Вид зависимости вязкого затухания от частоты и амплитуды предсказать нельзя. Можно только утверждать, что в общем случае механизм затухания нелинейный. На фиг. 95 приведен пример графика для вещества (стекло), в котором затухание зависит одновременно от ряда причин.



Ф и г. 95. Схематическая диаграмма частотного спектра диэлектрических потерь в стекле при двух температурах.

Кривые соответствуют: 1 — так называемым потерям проводимости; последние отвечают релаксационным процессам с очень большими временами релаксации; 2 — релаксационным потерям; 3 — деформационным потерям, более или менее отвечающим вязкому затуханию и релаксациям с очень малыми временами релаксации; 4 — резонансным («вибрационным») потерям. При понижении температуры релаксационные потери сдвигаются влево, вибрационные — вправо.

Обсуждение этого вопроса можно найти в работах Стивенса [69, 70]. Следует отметить, что в данном случае потери являются скорее диэлектрическими, чем механическими, но основные принципы явления те же самые.

§ 2. Экспериментальное изучение внутреннего трения

1. Методы измерения

В металлах и других твердых телах наблюдается исключительно сложная зависимость внутреннего трения от частоты и амплитуды колебаний. Кроме того, внутреннее трение сильно зависит как от температуры, так и от наличия примесей в образце, наклепа и текстуры образца. Внутреннее трение изучалось в широком диапазоне частот колебаний: от частот ниже 1 гц до 300 Мгц. Экспериментальные методы изучения внутреннего трения можно разделить на 4 типа [58].

Метод крутильного маятника. Этот метод удобен для изучения затухания колебаний с частотой от 0,1 до 10 гц. Максимальная амплитуда деформации обычно порядка 10^{-5} . Чувствительность метода невысока и не позволяет изучать материалы с очень малым внутренним трением ($Q^{-1} \ll 10^{-4}$), так как сказывается затухание вследствие потерь в установке. Частота колебаний может изменяться лишь в узких пределах. Тем не менее ввиду простоты и легкости интерпретации результатов

методом крутильного маятника пользуются часто. Изучаемый образец в виде тонкой проволоки выполняет роль подвеса для чечевицы маятника. В некоторых случаях используют поперечные колебания рейки.

Метод затухания высокочастотных собственных колебаний. В образце, имеющем обычно форму бруска, посредством электромеханического преобразователя возбуждают колебания на одной из собственных частот и следят за уменьшением амплитуды колебаний со временем. В этом случае внешние возмущающие эффекты малы, и поэтому можно изучать вещества с очень малым внутренним трением ($Q^{-1} \gg 10^{-7}$). Диапазон частот определяется размерами образцов. В литературе приводятся данные измерений затухания колебаний этим методом в области частот от 100 *гц* до 300 *кгц*; в каждом эксперименте частота колебаний может быть изменена на несколько порядков, хотя, конечно, изменение частоты происходит не непрерывно: возбуждаются колебания только с дискретными частотами (собственными частотами образца). Метод мало пригоден для изучения амплитудной зависимости затухания, так как амплитуда колебаний может изменяться лишь незначительно. Кроме того, интерпретация данных подчас затруднительна из-за сложного характера распределения напряжений в колеблющемся образце.

Частота собственных колебаний образца определяется упругими постоянными (обычно модулем Юнга), формой и плотностью образца. Поэтому изменение модуля приводит к изменению резонансной частоты. Таким образом, описываемый метод особенно удобен для обнаружения изменений модуля Юнга, и он может давать ценные сведения о механизме внутреннего трения, теория которого была изложена в § 1. Известно, что в ряде случаев, которые будут указаны ниже (см., например, § 2, п. 2), модуль Юнга является особенно чувствительным индикатором малых изменений подвижности дислокаций. Это является одной из причин широкого практического применения рассматриваемого метода.

Импульсный метод. Импульсный метод основан на измерении ослабления импульсов ультразвуковых волн за время прохождения ими образца в форме бруска. Предельная частота ультразвуковых волн превышает 1 *Мгц*. Амплитуда и частота колебаний легко изменяются, однако определение величины амплитуды затруднительно и чувствительность метода ограничена рассеянием волн ($Q^{-1} \gg 10^{-4}$).

Метод, основанный на эффекте последействия при статической нагрузке. К образцу, который обычно имеет форму спиральной пружины, прикладывают постоянную нагрузку и следят за постепенным увеличением деформации (фиг. 92, а). Метод можно использовать, очевидно, для изучения затухания при частоте ниже 1 *гц*. Чувствительность сравнима с чувствительностью метода крутильного маятника.

Внутреннее трение в металлах может быть обусловлено многими различными механизмами. Наиболее важные из этих механизмов мы рассмотрим в следующих параграфах, классифицируя их по типам несовершенств решетки или по элементарным процессам, которые предполагаются ответственными за них. Разумеется, такая классификация может содержать ошибки, поскольку не для всех явлений затухания известен механизм.

2. Дислокационное затухание

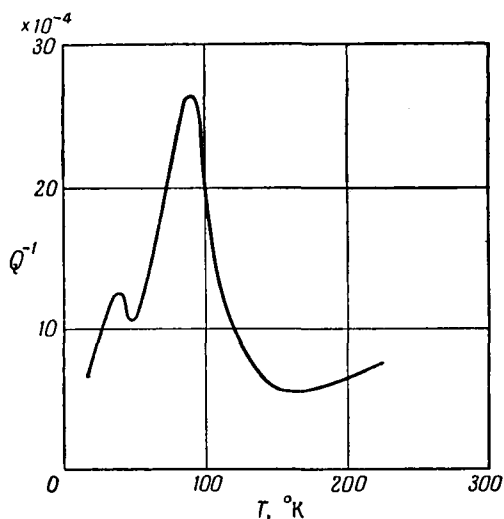
Дислокации являются важным источником внутреннего трения в твердых телах. При затухании колебаний, вызванном дислокациями, наблюдается сильная зависимость внутреннего трения от предварительной пластической деформации. В настоящее время экспериментально обнаружено по крайней мере шесть различных дислокационных механизмов внутреннего трения. Их удалось разделить экспериментально, поскольку они проявляются при различных температурах и частотах. Теория дислокационного затухания разработана еще недостаточно; для ее обоснования необходимы дальнейшие систематические наблюдения внутреннего трения. При этом трудность состоит в том, что необходимо исключить влияние различных неконтролируемых факторов на результаты измерений. Поэтому основные теоретические представления о различных типах дислокационного затухания описаны ниже лишь в общих чертах.

Дислокационная релаксация при низких температурах (пик Бордони). Изучая затухание колебаний с частотой 49 кГц в монокристалле меди, Бордони [7] обнаружил при температуре, близкой к 90° К, пик внутреннего трения релаксационного типа. Подобный максимум при той же температуре наблюдался в слегка наклепанном алюминии как в той же области частот, что и у Бордони [3], так и в области частот порядка нескольких мегагерц [18]. Внутреннее трение свинца, измеренное при температуре 95° К, имеет пик при частоте 30 кГц. Мэзон [49], используя частоты порядка мегагерц, обнаружил в свинце пик при температуре около 10° К. Повторные исследования внутреннего трения монокристаллов и поликристаллов меди [55, 56] в тех же условиях, что и у Бордони, привели к следующим выводам: 1) затухание наблюдается преимущественно в незначительно наклепанных образцах, 2) после сильного наклепа затухание вновь уменьшается, 3) отжиг при температуре ниже температуры рекристаллизации мало влияет на затухание, отжиг же при температуре выше температуры рекристаллизации приводит к исчезновению пика затухания (одновременно резко падает твердость). Кроме того, оказалось, что после предварительной деформации, превышающей 2%, разрешаются два релаксационных пика, расположенные около 35 и 70 °К при частоте 1100 гц (фиг. 96). (См. также работу Бордони и др. [10].)

Это затухание почти не зависит от амплитуды деформации, тогда как частота, отвечающая максимальному затуханию, изменяется с температурой экспоненциально. Энергия активации этого явления в свинце равна 0,05 [49], в меди 0,122, а в алюминии 0,11 эв [18]. Все эти данные довольно однозначно свидетельствуют о существовании в металлах с гранецентрированной кубической решеткой внутреннего трения релаксационного типа, при котором существенную роль играют дислокации.

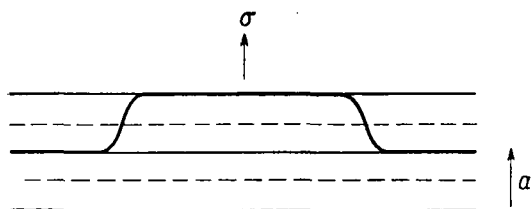
Для объяснения низкотемпературного затухания при средних и высоких частотах с помощью релаксирующего движения дислокаций Мэзон рассматривал следующий процесс. Дислокационный сегмент, концы которого закреплены примесными атомами или другими дислокациями, колеблется как жесткое целое между двумя соседними положениями равновесия (смежными минимумами потенциальной энергии между рядами атомов). Энергия активации такого процесса пропорциональна высоте барьера между двумя положениями равновесия, т. е. высоте барьера Пайерлса (см. гл. 4, § 7, п. 2), и длине дислокационного сегмента. Поскольку в любом образце имеются сегменты разной длины, непонятно,

почему наблюдаемое значение энергии активации имеет строго определенную величину и почему оно не зависит ни от содержания примеси, ни от температуры. Добавление нескольких сотых процента фосфора или висмута в медь совершенно не влияет ни на форму пика внутреннего трения,



Ф и г. 96. Внутреннее трение в меди, деформированной до 2,2%, при низких температурах (пики Бордони) [56].
Частота 1100 гц.

ни на его положение [55]. Зегер [67] отметил, что длина колеблющегося сегмента может определяться свойствами самой дислокации. Дислокационная линия в кристалле, находящаяся в состоянии теплового равновесия и расположенная параллельно направлению плотной упаковки в решетке, не является прямой, а содержит ряд перегибов (фиг. 97), где



Ф и г. 97. Перегибы на линии дислокации, лежащей вдоль направления плотной упаковки.

Пунктирные линии обозначают потенциальные барьеры Пайерлса, сплошные линии — впадины потенциального рельефа.

она переходит из одного потенциального минимума в другой. (Из геометрических соображений ясно, что дислокация произвольного направления содержит очень много перегибов, так как она состоит из отрезков, ориентированных вдоль направления плотной упаковки.) Каждый перегиб дает вклад в свободную энергию кристалла, равный U_k ; таким образом, выражение для функции распределения сегментов между перегибами по длине содержит множитель $\exp(-U_k/kt)$. Скалывающее напряжение σ , действующее на дислокацию на фиг. 97, стремится перетянуть ее в следую-

щую потенциальную канавку, т. е. стремится раздвинуть перегибы. При этом функция распределения изменяется, а это значит, что U_k зависит от напряжения. Переменное напряжение вызывает быстро изменяющиеся флуктуации в распределении перегибов, что связано с диссипацией энергии. Поскольку образование перегибов в дислокациях вдоль направлений, соответствующих плотной упаковке, определяется температурой, наблюдается термически активированное релаксационное затухание.

Зегер считает, что при данном напряжении существует *критическое расстояние* $d_{кр.}$ между перегибами: пары перегибов с большим расстоянием стремятся разойтись под действием напряжения, перегибы с меньшим расстоянием взаимно притягиваются и стремятся аннигилировать. Энергия активации, наблюдаемая на опыте, является энергией, необходимой для перемещения дислокации *такой* критической длины через барьер Пайерлса.

Наличие *двух* пиков затухания в гранецентрированных кубических кристаллах Зегер объяснял существованием двух типов дислокаций в направлениях плотной упаковки $\langle 110 \rangle$: чисто винтовых дислокаций и дислокаций с вектором Бюргерса, направленным под углом 60° к оси дислокации. Образование перегибов за счет тепловой активации происходит только на тех немногих дислокациях, которые лежат в направлениях $\langle 110 \rangle$. Наблюдаемое на опыте внутреннее трение обусловлено как раз этой малой долей дислокаций. При увеличении плотности дислокаций за счет наклепа эта *доля* дислокаций, вероятно, уменьшается, так как взаимодействие дислокаций стремится ориентировать их в направлении, не совпадающем с направлением плотной упаковки. Зависимость внутреннего трения от величины предварительной деформации тогда будет максимальной.

Рассмотрим основные положения расчетов Зегера. Под действием напряжения дислокация с вектором Бюргерса b , расположенная в направлении оси x , испытывает «поперечное» смещение y , которое удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$m_d \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \frac{\partial W}{\partial y} - \sigma y - W \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0. \quad (17.23)$$

Здесь m_d обозначает «эффективную массу» дислокации, $W(y)$ — собственную энергию единицы длины дислокаций, а σ — компоненту скалывающего напряжения вдоль направления вектора Бюргерса b . Энергию W можно приближенно представить следующим простым выражением:

$$W = W_0 + W_1 \cos \frac{2\pi y}{a},$$

где a — параметр решетки в направлении оси y , W_0 — энергия линейного натяжения прямой дислокации в положении равновесия (см. гл. 3, § 2), а W_1 — энергия Пайерлса на единицу длины (гл. 4, § 8, п. 2). Не зависящие от времени решения уравнения в частных производных (17.23) являются в первом приближении ($W_1 \ll W_0$) решениями следующего обыкновенного дифференциального уравнения:

$$W_0 \frac{d^2 y}{dx^2} - \frac{2\pi W_1}{a} \sin \frac{2\pi y}{a} + \sigma y = 0. \quad (17.24)$$

Таким же путем, как в приближении Пайерлса определяют энергию дислокации в кристалле (гл. 4, § 8, п. 2), можно из решения $y(x)$ урав-

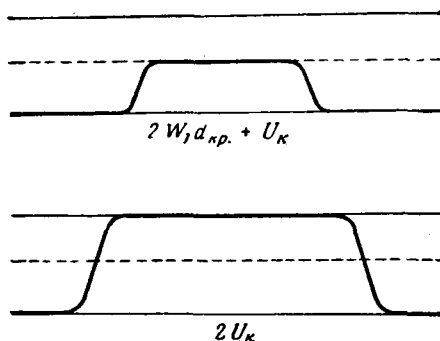
нения (17.24) найти энергию одного перегиба дислокации. Она равна

$$U_k = \frac{4a}{\pi} \sqrt{W_0 W_1}. \quad (17.25)$$

Когда расстояние между перегибами противоположного знака равно критическому $d_{кр.}$, работа, произведенная напряжением при удлинении дислокационного сегмента, равна энергии взаимодействия между перегибами. Из этого условия определяется

$$d_{кр.} = \frac{a}{2} \sqrt{\frac{W_0}{W_1}} \ln \left(\frac{32W_1}{\tau ab} \right). \quad (17.26)$$

Полная энергия, необходимая для смещения сегмента длиной $d_{кр.}$ в ближайшее положение равновесия, равна разности энергии сегмента где-то



Ф и г. IV. К оценке энергии перегиба.

Тонкие сплошные линии—впадины потенциального рельефа, пунктирные—горбы, жирная линия—дислокация.

посредине между исходным и конечным положениями и энергии сегмента в положении равновесия¹⁾. В первом случае дислокация содержит два «полуперегиба», энергия которых приблизительно равна энергии одного полного перегиба U_k . Тогда полная разность энергий равна

$$2W_1 d_{кр.} + U_k. \quad (17.27)$$

Подставляя (17.25) и (17.26) в (17.27), находим в этом приближении энергию активации для колебательного движения

$$H = a \sqrt{W_0 W_1} \left[\frac{4}{\pi} + \ln \frac{32W_1}{\tau ab} \right]. \quad (17.28)$$

Эти соображения послужили основой для более точного математического расчета [16]. Путем сравнения экспериментального и теоретического значений величины H Бордони и др. [10] определили значение энергии Пайерлса W_1 (или эквивалентную величину: напряжение Пайерлса $\tau_p = 2\pi W_1 / ab$). Оказалось, что для меди τ_p равно $5 \cdot 10^{-4} G$, а для свинца — $5 \cdot 10^{-5} G$ (G —модуль сдвига.—Ред.). Это значение τ_p , особенно для меди, кажется высоким по сравнению с полуэмпирическими оценками, даже если учесть низкую температуру. Однако всегда необходимо учитывать наличие дислокаций, которые не лежат в направлениях $\langle 110 \rangle$ и имеют значительно меньшее эффективное напряжение Пайерлса.

Описанный механизм иллюстрируется фиг. IV.—Прим: ред.

Опыты по дислокационной релаксации дают сведения о величине силы Пайерлса и косвенно о межатомных силах в твердых телах. Поэтому детальные исследования в этой области имеют большое теоретическое и практическое значение.

Дислокационное затухание при высоких температурах. При температурах выше 400°C в меди обнаруживается заметное увеличение затухания в области низких и средних частот. Это явление особенно заметно, когда внутреннее трение исследуется при очень малых амплитудах деформации. В этом случае при повышении температуры внутреннее трение возрастает по экспоненциальному закону (энергия активации заметно изменяется от образца к образцу; для меди она колеблется от 0,8 до 2,1 эв [65], а для алюминия получено значение 1,5 эв [35]). Эти значения имеют тот же порядок, что и энергия активации самодиффузии. Величина этого внутреннего трения уменьшается обратно пропорционально частоте. Наблюдается также не очень сильно выраженная амплитудная зависимость: затухание несколько уменьшается при увеличении амплитуды. Наклеп приводит к значительному возрастанию затухания, особенно в случае монокристаллов, энергия активации которых также увеличивается после предварительной деформации. Определенной корреляции между величиной затухания при высоких температурах и содержанием примесей пока еще не установлено.

Влияние наклепа на увеличение затухания указывает на то, что это внутреннее трение также обусловлено дислокациями. Уиртман и Салкович [73, 76] и Зак [65] пытались объяснить упомянутое внутреннее трение затухающими колебаниями дислокаций в поле внутренних напряжений за счет тепловой активации. Уиртман [74] считает, что источниками внутренних напряжений являются примесные атомы или выделения, а переползание дислокаций является одним из термически активированных процессов. Сак [65], наоборот, рассматривает взаимодействие между дислокациями как источник напряжений, а их взаимное пересечение как активационный процесс. Новик [58], следуя Зинеру [81], считает, что это затухание является разновидностью общей релаксации внутренних напряжений в полосах скольжения. Действительно, здесь имеется внешнее сходство с внутренним трением на границах зерен в поликристаллах, причиной которого является релаксация напряжений по границам зерен (§ 2, п. 3).

Обратно пропорциональная зависимость внутреннего трения от частоты и экспоненциальная зависимость от температуры могут быть объяснены в любой модели как естественный результат действия одного или двух термически активированных релаксационных процессов с *очень большими* временами релаксации, при которых для рабочей частоты выполняется условие $\omega\tau \gg 1$. Тогда формула (17.11) принимает следующий вид:

$$Q^{-1} \rightarrow \frac{\omega \Delta\tau}{\omega^2 \tau^2} \rightarrow \left(\frac{\Delta\tau}{\tau} \right) \frac{1}{\omega\tau}. \quad (17.29)$$

Если считать, как обычно, $\tau = \tau_0 e^{H/kT}$, то получим

$$Q^{-1} \approx \left(\frac{\Delta\tau}{\tau} \right) \frac{1}{\omega\tau_0} e^{-H/kT}. \quad (17.30)$$

Это выражение очень хорошо отражает особенности высокотемпературного затухания (степень релаксации $\Delta\tau/\tau$ не зависит от температуры).

Амплитудная зависимость внутреннего трения этого типа может быть объяснена взаимосвязью между релаксационными процессами, которая вообще приводит к нелинейным явлениям [58]. Возможно, однако, что наблюдаемая на опыте амплитудная зависимость вызвана существованием других, нелинейных, процессов затухания в той же области частот и температуры (например, дислокационный гистерезис; см. § 2, п. 2) или очень большой величиной $\Delta\tau/\tau$. В первой модели Уиртмана предполагалось, что дислокации движутся сквозь решетку, содержащую примесные атомы или частицы выделений. Как и по теории дисперсионного упрочнения Мотта и Набарро [54] (гл. 10, § 2), дислокационные линии стремятся «протиснуться» между частицами выделений. Это возможно лишь при условии, когда напряжение достаточно велико, чтобы изогнуть дислокации в петли радиуса R , меньшего среднего расстояния Λ между частицами. Величины R и σ связаны между собой хорошо известной формулой

$$\sigma = \frac{Gb}{R};$$

поэтому существует критическое напряжение $\sigma_{кр.} = Gb/\Lambda$, ниже которого тепловые флуктуации должны помогать дислокациям преодолевать препятствия. Подобный активационный процесс управляет ползучестью дисперсно упрочненных сплавов. Мотт и Набарро нашли для него время релаксации порядка

$$\tau_c \approx 10^{-2} e^{H/kT} \text{ сек.}$$

Если принять $H=1$ эв (малая величина), то время релаксации при 400°C уже будет равно 10^5 сек и формула (17.29) действительно применима. Остается открытым вопрос о происхождении столь малого частотного множителя (100). Другая трудность теории заключается в том, что из нее вытекает сильная зависимость затухания от содержания примесей и структуры. Этот вопрос подробно не изучался.

По модели Сака энергия активации равна энергии, необходимой для образования ступеньки (перетяжки); последняя зависит от напряжения. Отсюда вытекает определенная зависимость затухания от амплитуды. Если бы дислокационное переползание или релаксация напряжения по полосам скольжения были ответственны за высокотемпературное внутреннее трение, то энергия активации совпадала бы с энергией активации самодиффузии. В некоторых опытах такое совпадение наблюдалось, в других же оно полностью отсутствовало.

Таким образом, вполне удовлетворительного объяснения внутреннего трения этого типа еще не существует.

Буланже [11] наблюдал резкое увеличение низкочастотного внутреннего трения наклепанного и полигонизованного алюминия при температурах, близких к температуре плавления. Фридель [23] объяснил это ползучестью блоков, определяемой вакансионным механизмом (см. гл. 12, § 5). При этом затухание также обратно пропорционально частоте.

Резонансное поглощение на дислокациях. Из теоретических соображений следует, что при наиболее высоких частотах из тех, которые исследуются в экспериментах по внутреннему трению, т. е. в ультразвуковом интервале 3—300 Мгц, должен проявляться третий вид дислокационного затухания, связанный с резонансным движением дислокаций между канавками рельефа потенциала кристаллической решетки. В первом приближении резонансная частота дислокационного сегмента дли-

ной l определяется линейной энергией дислокации. Простое выражение для резонансной частоты дано в работе [49]:

$$\omega_0 = \frac{1}{l} \sqrt{\frac{2G}{\rho(1-\nu)}}; \quad (17.31)$$

здесь ρ — плотность материала. При $l=10^{-4}$ см в благородных металлах ω_0 достигает приблизительно 1000 Мгц. Эта частота с трудом достигается на опыте, но резонансный пик будет, вероятно, очень широк (вследствие большого радиационного затухания), и поглощение будет заметным уже при частотах порядка мегагерц. В этом случае, когда $\omega \ll \omega_0$, выражение (17.22) сводится к

$$Q^{-1} \rightarrow \frac{\omega}{\omega_0^2 \tau} \quad (17.32)$$

и затухание пропорционально частоте [поэтому, согласно (17.15), коэффициент затухания α пропорционален ω^2]. Действительно, в области ультразвуковых частот и в области частот порядка мегагерц при очень малых амплитудах деформации в слабо наклепанных металлах наблюдается внутреннее трение, зависящее от амплитуды и пропорциональное частоте (обзор данных см. в работе [28]). Возможно, что не зависящая от частоты компонента внутреннего трения, наблюдаемая при частотах в несколько килогерц, не связана с этим типом внутреннего трения; как будет описано ниже, в этой области трудно отделить резонансное затухание от потерь на гистерезис. Детальное изучение этого эффекта связано с затуханием ультразвуковых волн в деформированных германии и кремнии; менее подробные исследования были проведены на металлах Pb, Cu, Al и Zn.

Установлено, что резонансное затухание обычно уменьшается с возрастанием концентраций примесей, хотя известны и исключения из этого правила. Отжиг наклепанного образца приводит к понижению затухания, но полностью затухание не может быть устранено. Даже простая небрежность в обращении с образцом приводит к значительному возрастанию резонансного затухания.

Зависимость рассматриваемого типа внутреннего трения от температуры еще хорошо не изучена. Ясно, что при высоких температурах затухание значительно сильнее, чем при низких. Согласно предварительной оценке, произведенной по немногим имеющимся данным (Гранато и Люкке), энергия активации лежит в интервале 0,15—0,4 эв для свинца, 0,6—0,8 эв для алюминия и равна ~ 1 эв в меди. Температурная зависимость, по-видимому, значительно изменяется со степенью предварительного наклепа.

Гранато и Люкке предложили подробную теорию, в которой в качестве основного процесса рассмотрено затухающее движение дислокационных сегментов, концы которых закреплены примесными атомами. Важную роль в этой теории играет функция распределения длин сегментов. Авторы использовали для функции распределения выражение, впервые предложенное Кёлером [42]:

$$\mathcal{N}(l) dl = \frac{n^2}{N} e^{-(n/N)l} dl, \quad (17.33)$$

где $\mathcal{N}(l)dl$ — число сегментов в 1 см³ кристалла, длина которых заключена между l и $l+dl$; n — число примесных атомов, связанных с длиной N дислокаций в этом объеме. Формула (17.33) была получена в пред-

положении беспорядочного расположения примесных атомов вдоль дислокации (распределение Пуассона).

Исходя из дифференциального уравнения (17.20), авторы получили для затухания, обусловленного одной петлей длины l , выражение

$$\Delta(l) = \frac{4(1-\nu)}{\pi^3} l^2 N \frac{\frac{\beta}{m} \omega \omega_0^3}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\beta^2}{m^2} \omega^2} \quad (17.34)$$

(используются те же обозначения, что в § 1, п. 4).

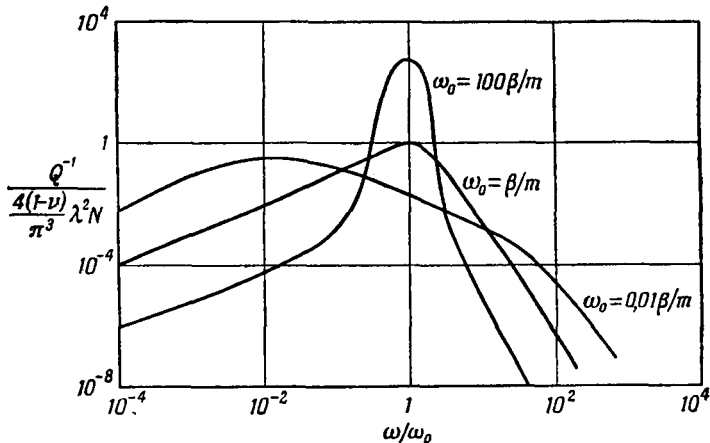
Затухание, обусловленное всем распределением, равно

$$Q^{-1} = \int_0^{\infty} l \Delta(l) \mathcal{N}(l) dl.$$

В специальном интересующем нас случае, когда резонансная частота ω_0 всех действующих дислокационных сегментов гораздо больше рабочей частоты ω , интеграл приближенно равен

$$Q^{-1} = c_1 N \lambda^4 \frac{\beta \omega}{G b^3} \left[1 + c_2 \lambda^2 \frac{m \omega^2}{G b^3} - c_3 \lambda^4 \frac{\beta^2 \omega^2}{G^2 b^6} \right]. \quad (17.35)$$

Здесь c_1 , c_2 и c_3 — численные константы, величина которых заключена между 1 и 10; $\lambda = N/n$ — средняя длина петель, выраженная в сантиметрах. Зависимость Q^{-1} от частоты показана на фиг. 98. Выражение (17.35) напоминает выражение, ранее полученное Кёлером [42].



Фиг. 98. Зависимость резонансного поглощения на дислокациях от приведенной частоты (Гранато и Люкке [28]).

Масштабный фактор представляет собой коэффициент (17.34) для петли средней длины $\lambda^2 N$; параметром является величина $\omega_0/(\beta/m)$.

С возрастанием степени наклепа N возрастает, а λ , вероятно, проходит через максимум, так как увеличивается число точек закрепления. Следовательно, можно ожидать, что затухание тоже проходит через максимум. Действительно, наблюдалось уменьшение резонансного затухания в результате очень сильной деформации. Отжиг приводит к уменьшению затухания, так как, во-первых, он вызывает выделение примесей на дислокациях, уменьшая тем самым λ ; во-вторых, дислокации занимают

более устойчивые положения с более высокой резонансной частотой и, в-третьих, плотность дислокаций может уменьшиться. Влияние температуры на затухание двояко. Возрастание температуры приводит к уменьшению числа примесных атомов, закрепленных на дислокации. Если W — средняя энергия связи такого атома с дислокацией, то расстояние λ между атомами, связанными с дислокацией в равновесии, пропорционально $\exp(-W/kT)$. Согласно формуле (17.35), внутреннее трение должно зависеть от температуры экспоненциально, причем энергия активации составляет $\sim 4W$. Последнюю следует сопоставить с наблюдаемой энергией активации, равной 0,4—1 эв в металлах с гранецентрированной кубической решеткой, в которых теоретически вычисленная энергия связи межузельного примесного атома с дислокацией составляет несколько десятых электронвольта.

С другой стороны, изменение λ приводит к изменению резонансной частоты. При более высоких T резонансная частота будет смещена в сторону более низких частот, что также приводит к возрастанию наблюдаемого затухания. Этот эффект будет проявляться заметным образом лишь при очень высоких частотах. Такое смещение кривой затухание — частота в зависимости от температуры наблюдалось в германии.

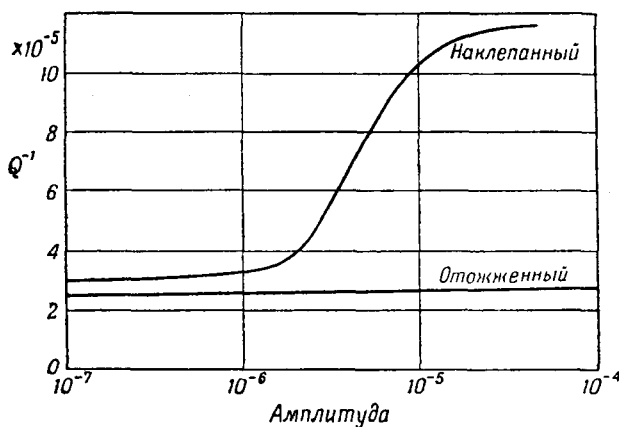
Хотя, по-видимому, существует грубое качественное согласие между экспериментами в области высоких частот и теорий Гранато и Люкке, многие детали остаются еще необъясненными. Например, внутреннее трение в области низкочастотного спада, несомненно, обусловлено другими причинами. Пока еще невозможно проверить теорию количественно, поскольку она содержит довольно много произвольных параметров. Проводимые в настоящее время многочисленные эксперименты дадут возможность определить эти параметры.

Дислокационный гистерезис. Наиболее существенным типом внутреннего трения, обусловленным присутствием дислокаций в металлах, являются потери, *не зависящие от частоты и зависящие от амплитуды деформации* [59]. Этот тип потерь сильнее всего проявляется в области средних частот при не слишком малых амплитудах деформации; кроме того, он очень чувствителен к предшествующему наклепу. Внутреннее трение этого типа настолько велико, что раньше во многих исследованиях оно рассматривалось как *единственный* вид дислокационного внутреннего трения. Это внутреннее трение сопровождается большим ΔE -эффектом. Зависимость внутреннего трения от амплитуды указывает, что в его основе лежит нелинейный процесс. Поэтому не удивительно, что были сделаны попытки объяснить его необратимым движением дислокаций. Мы будем называть это внутреннее трение *дислокационным гистерезисом*.

Количественное описание амплитудной зависимости затруднительно, о чем свидетельствует, например, фиг. 99. При амплитудах деформации, меньших 10^{-6} , затухание постоянно: это, вероятно, связано с тем, что при таких амплитудах дислокационный гистерезис подавляется другими видами затухания. При высоких амплитудах деформации (больше 10^{-4}) затухание опять не зависит от амплитуды. Гранато и Люкке пытались описать наблюдаемую амплитудную зависимость при деформациях, меньших 10^{-5} , эмпирической формулой, подтвержденной позднее в работе Бишера [2]:

$$Q^{-1} = \frac{C_1}{a} e^{-C_2/a}, \quad (17.36)$$

где a — амплитуда, C_1 и C_2 — параметры. Деформирование при напряжении, значительно меньшем предела текучести, уже вызывает громадное возрастание затухания. Например, в чистых монокристаллах меди, сжатых под напряжением, составлявшим $3/4$ предела текучести, затухание увеличилось в 40 раз. Даже обычное манипулирование с образцом уже вызывает значительное увеличение затухания. В этом отношении затухание данного типа очень напоминает резонансное внутреннее трение. Так, примеси оказывают значительное влияние на внутреннее трение. В свинце, содержащем 0,65 атомн. % висмута, амплитудная зависимость затухания обнаружена только при амплитудах деформации, больших 10^{-5} , тогда как при содержании 0,05 атомн. % висмута амплитуд-



Ф и г. 99. Схематические кривые зависимости внутреннего трения от амплитуды деформации (дислокационный гистерезис) в слабо наклепанном и отожженном кристаллах алюминия.

ная зависимость может быть обнаружена уже при $a=10^{-6}$ [76]. При данной амплитуде деформации затухание экспоненциально зависит от концентрации примесей, это говорит о том, что в (17.36) параметр C_2 пропорционален концентрации.

Облучение нейтронами или быстрыми электронами, а также закалка от высоких температур уменьшают, а иногда полностью устраняют дислокационный гистерезис [71]. Вероятно, это обусловлено образованием вблизи дислокаций вакансий или межузельных атомов, которые закрепляют эти дислокации. Затухание достигает прежней величины только после отжига при высоких температурах, лежащих между 200 и 400° С в меди (стадия IV и V, гл. 15). Отжиг при более низких температурах только увеличивает скорость, с которой затухание уменьшается. Однако нейтронное облучение уже может устранить затухание при гелиевых температурах, причем для этого достаточны малые дозы облучения. Во всех этих экспериментах измерялись изменения модуля, а не затухание как таковое.

Температурная зависимость затухания снова определяется энергией активации, которая в данном случае мала и равна (или меньше) 0,1 эв в Cu и Al. Никакой определенной зависимости энергии активации от степени предварительного наклепа не было обнаружено.

Согласно Гранато, Люкке и другим авторам, дислокационный гистерезис обусловлен срывом дислокационных сегментов с примесных атомов,

к которым они были прикреплены, и последующим необратимым захлопыванием образовавшихся при срыве длинных петель (фиг. 100). Как только несколько соседних петель срывается, более длинные отрезки дислокаций становятся неустойчивыми в приложенном поле напряжения. По Коттрелу, сила притяжения, которая связывает примесные атомы и дислокацию, в первом приближении теории упругости при пренебрежении ориентационной зависимостью равна

$$f_b \approx \alpha G \eta b^2;$$

здесь η — относительное расширение вокруг инородного атома; α — численная константа порядка 10. В том же приближении на отрезок дислокации длины l , находящийся под скалывающим напряжением τ , направленным вдоль вектора Бюргерса, действует сила (см. гл. 4, § 7)

$$f_\tau \approx \tau b l.$$

Рассмотрим дислокацию, состоящую из сегментов длины $l_1, l_2, l_3, \dots$ (фиг. 101). Дислокация сорвется с примесного атома, находящегося в точке A между сегментами l_1 и l_2 , если $f_\tau > f_b$, т. е. если

$$\tau > \frac{\alpha G \eta b}{l_1 + l_2}.$$

С другой стороны, в данном поле напряжений срыв будет происходить только с атомов, связывающих дислокационные сегменты с такими длинами l_1 и l_2 , что

$$l_1 + l_2 > \frac{\alpha G \eta b}{\tau} = l_m. \quad (17.37)$$

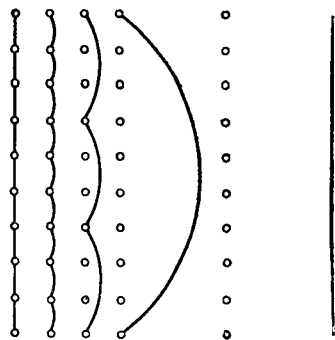
Срыв увеличивает необратимую деформацию и, следовательно, гистерезис (см. § 1, п. 3).

В действительности же этот процесс более сложный; когда выполняется неравенство (17.37), срыв петель происходит не только в точке A , но последовательно и во всех других точках закрепления, так как, конечно, $l_1 + l_2 + l_3 > l_m$ и т. д. Поэтому процесс будет, вероятно, идти лавинообразно.

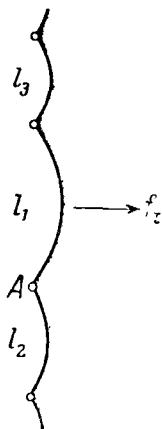
Сразу можно выяснить зависимость затухания от амплитуды деформации. Чем больше скалывающее напряжение τ , тем меньше предельная длина l_m и тем более короткие петли вносят вклад в необратимую деформацию. Математическое описание процесса можно найти в работе Гранато и Люкке. Окончательное выражение для необратимой деформации может быть записано следующим образом:

$$\epsilon_{\text{необр.}} = g(\tau) e^{-\frac{\alpha G \eta b}{\lambda \tau}}. \quad (17.38)$$

Здесь, как и прежде, λ — средняя длина отрезка дислокации между примесными атомами до приложения напряжения. Скорость затухания



Фиг. 100. Последовательные стадии необратимого процесса срыва дислокационных сегментов с примесных атомов.



Фиг. 101. Срыв дислокации с точек закрепления.

Q^{-1} можно найти, используя эту формулу и вычисляя интеграл

$$\int_{-\tau}^{\tau} \varepsilon_{\text{необр.}} d\tau.$$

В результате, естественно, получается экспоненциальное выражение, подобное (17.38). Так как напряжение τ входит в экспоненту, то экспоненциальная амплитудная зависимость в (17.36) находит свое объяснение. Пропорциональность константы C_2 концентрации примесей учтена через коэффициент λ в знаменателе экспоненты.

Зависимость от температуры учтена, во-первых, через ту же константу C_2 , а именно снова через λ , и в меньшей степени через C_1 , так как C_1 , подобно $g(\tau)$ в (17.38), зависит от λ и l_m (17.37). Естественно, что преобладает экспоненциальная зависимость. Из экспериментов по затуханию найдено, что энергия связи примесного атома с дислокацией в графцентрированной кубической решетке равна приблизительно 0,1 эв. По порядку величины она совпадает со значением, найденным из резонансного затухания.

Избыточные примеси и дефекты решетки (вакансии, межузельные атомы), создаваемые облучением или закалкой, могут очень эффективно блокировать движение дислокаций. Зная наблюдаемое уменьшение затухания с увеличением концентрации примесей, можно прийти к выводу, что для полного устранения затухания необходимо 10^{15} — 10^{16} примесных атомов в 1 см^3 . Это соответствует полному насыщению дислокаций примесными атомами, что подтверждается величиной дозы нейтронного облучения, устраняющего затухание [71]. Зегер¹⁾ возражает против основных принципов, используемых в изложенных работах по гистерезисной модели, на том основании, что наложение знакопостоянного напряжения должно было бы влиять на процесс срыва несимметричным образом, что противоречит результатам наблюдения. Однако нет уверенности в том, что указанный эффект должен быть в действительности обнаружен в таких простых измерениях диссипации энергии, какие были проведены до сих пор. Хотя движение дислокационных сегментов и становится асимметричным во времени, диссипация энергии за один цикл в первом приближении остается неизменной. Тем не менее напряжение срыва изменяется при этом асимметрично.

Переходное внутреннее трение в наклепанном материале. *Переходным внутренним трением* в наклепанном материале мы будем называть внутреннее трение при низких и средних частотах, рост которого происходит сразу же после умеренной деформации металла при не слишком высоких температурах. Это затухание значительно ослабляется, если металл выдерживается при температуре, гораздо меньшей температуры возврата механических свойств или рекристаллизации. Лучшее всего изучены образцы α -железа и β -латуни [24], а также каменная соль [26]. На чистых холоднотянутых проволоках из α -железа обнаружено возрастание в 2 раза внутреннего трения при частоте 1 гц. После того как металл в течение нескольких часов выдерживался при температуре 20° С, это возрастание практически исчезало [44]. Подобные наблюдения были проведены на проволоках меди и серебра. Исключение составляет алюминий, в котором возврат имел место только при относительно высоких темпера-

¹⁾ А. Seeger, частное сообщение.

турах. В NaCl было изучено влияние рентгеновского облучения на затухание [26] (см. также гл. 27). Была обнаружена экспоненциальная скорость возврата.

В металлах рассматриваемое затухание наблюдалось при частотах 1 гц [36, 43, 44] и 10 кгц [43]. Оно, по-видимому, совсем не зависит от частоты. Определенная амплитудная зависимость отсутствует, но точные измерения в этом направлении еще не проводились. Затухание возрастает со степенью предварительного наклепа медленнее, чем по линейному закону. Трудно оценить температурную зависимость затухания, так как возврат механических свойств протекает при повышенных температурах очень быстро, а измерения при температурах ниже комнатной еще не проводились. Согласно оценкам, энергия активации для процесса отжига равна приблизительно 0,9 эв в меди, 1 эв в алюминии и лишь 0,5 эв в β -латуни и еще меньше в α -железе (меньше или равна 0,4 эв). В металлах с гранецентрированной решеткой эти энергии по величине близки к энергии активации диффузии точечных дефектов (вакансий). Переходное затухание, вероятно, вызвано движением дислокаций, присутствующих в металлах непосредственно после наклепа в виде неправильных сеток. Возврат должен быть обусловлен постепенным переходом этих дислокаций в более устойчивые равновесные положения в результате диффузии к ним точечных дефектов. В этом случае очень быстрый отжиг в металлах с объемноцентрированной решеткой, подобных β -латуни и α -железу, по сравнению с металлами с гранецентрированной решеткой становится понятен, так как в этих металлах переползание дислокаций идет гораздо легче, чем в металлах с плотной упаковкой.

Недавно была сделана попытка [27] объяснить количественно переходное трение в духе вышеприведенных рассуждений, т. е. как вид *деформационного старения*. Была использована модель, рассмотренная в § 2, п. 2 при объяснении дислокационного гистерезиса, и было изучено изменение со временем функции распределения дислокационных петель по длине, а следовательно, и затухания, обусловленного миграцией точечных дефектов к дислокациям. Учитывалось только упругое взаимодействие; собирание точечных дефектов на дислокационных линиях описывалось формулой (10.4). Оказалось, что функция $g(\tau)$ в (17.38) изменяется по закону $t^{2/3}$, что прекрасно согласуется с наблюдениями в каменной соли [26]. Облучение каменной соли увеличивает скорость возврата, которая хорошо описывается [27] формулой

$$Q^{-1} \sim a \exp[-b(1+t^{2/3})].$$

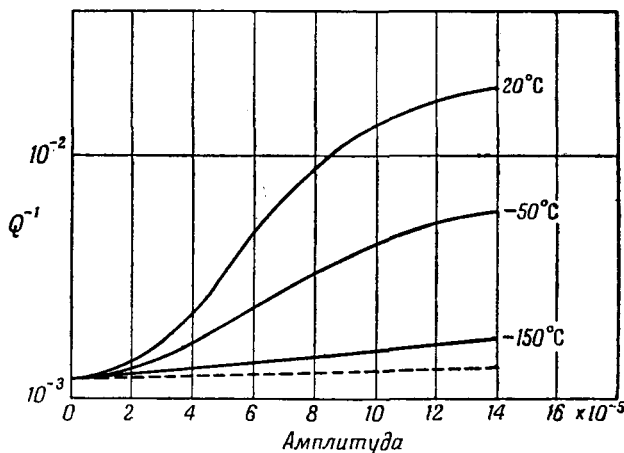
Более детальное изложение теории можно найти в оригинальных работах.

Новик [59] предложил другую, более качественную модель, в которой диффузия точечных дефектов приводит не к закреплению, а к пространственному перераспределению дислокаций; типичные признаки явления *возврата* скорее свидетельствуют в пользу предположения, что уменьшение затухания обусловлено переползанием дислокаций.

Деформационный гистерезис. При низких частотах и больших амплитудах деформации (1 гц при $a \gg 10^{-5}$) в слабо наклепанных металлах наблюдается внутреннее трение, напоминающее переходное трение и дислокационный гистерезис (возможно, что эти эффекты являются лишь различными формами одного и того же явления, проявляющимися при различных условиях; Fe [22]; Cu [15]). В работе [22] наблюдалась сильная амплитудная зависимость затухания деформированных на 0,1% чистых

железных проволок. Внутреннее трение быстро уменьшалось при выдерживании металла при комнатной температуре. Это очень напоминает переходное трение, рассмотренное в предыдущем разделе. Однако упомянутые виды внутреннего трения отличаются своей амплитудной зависимостью, а также тем, что переходное затухание наблюдается лишь после умеренной или сильной деформации. Ввиду сильной амплитудной зависимости внутреннего трения второго типа мы предлагаем называть его *деформационным гистерезисом*.

Амплитудная зависимость близка к квадратичной; затухание стремится к насыщению при амплитудах $\sim 10^{-4}$. Зависимость от степени предшествующего наклепа еще не определена; на нее оказывает влияние размер зерен. Наиболее интересно изменение деформационного гистерезиса

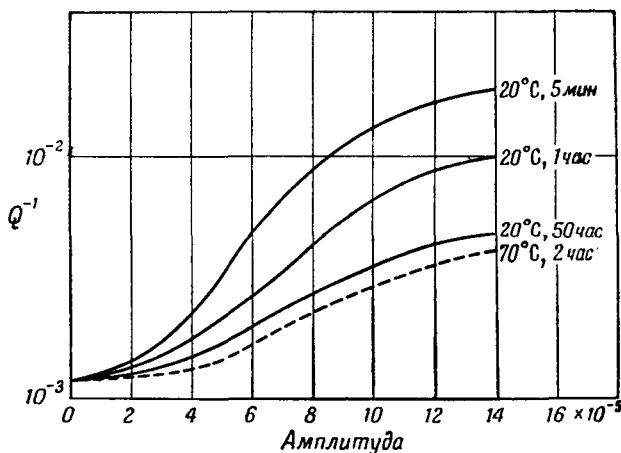


Ф и г. 102. Деформационный гистерезис при частоте 1 гц чистого поликристаллического α -железа, подвергнутого 0,1-процентной пластической деформации, как функция амплитуды и температуры измерения.

Пунктирная кривая соответствует недеформированному образцу.

с температурой деформации и температурой, при которой производится опыт. В экспериментах на проволоках, которые подвергались деформации и измерению при -50°C , было обнаружено затухание в 2 раза меньше, чем на проволоках, которые подвергались деформации и измерению при 20°C (фиг. 102). Если последние выдерживать при 20°C , затухание приблизительно за 50 час уменьшается в 2 раза (фиг. 103). Если проволоку, которая подвергалась деформации и измерению при -50°C , выдерживать при температуре -50°C , затухание (при -50°C) *возрастает* со временем (на 10% по истечении 7 час). В том случае, когда деформация, измерение и выдерживание образца проводились при $T = -30^\circ\text{C}$, внутреннее трение не изменялось. Деформация и измерение при -100°C практически совсем не приводили к затуханию. Когда образец деформировался при 20°C и измерения проводились в пределах получаса при температуре -50°C , то опять обнаруживалось уменьшение затухания в 2 раза по сравнению с затуханием при 20°C . Однако при дальнейшем выдерживании образца при температуре -50°C затухание уменьшается несколько сильнее (фиг. 104). Очевидно, возрастание, наблюдаемое в экспериментах с деформацией и измерением при -50°C , происходит очень быстро в интервале комнатных температур. Было показано, что в общем случае дефор-

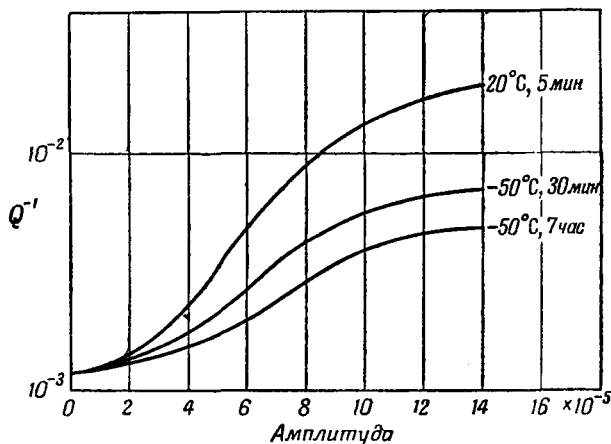
мация и измерение при низких температурах, сопровождаемые вторым измерением при более высоких температурах, приводят к мгновенному возрастанию затухания, после чего наблюдается слабое постепенное



Ф и г. 103. Кривые, иллюстрирующие влияние отжига при 20 и 70°C на деформационный гистерезис железа.

Измерения проведены при комнатной температуре и частоте 1 гц .

возрастание, а затем постепенное уменьшение затухания. Все процессы происходят быстрее при более высоких температурах. Деформация при низких температурах, сопровождаемая коротким «отжигом» при более высоких температурах, приводит затем к возрастанию низкотемпературного затухания.



Ф и г. 104. Деформационный гистерезис при частоте 1 гц железной проволоки. Деформация $0,1\%$ при 20°C после выдержки при -50°C в течение разного времени.

Добавление $0,01\%$ углерода устраняет затухание полностью, если углерод находится в твердом растворе, и частично, если углерод выпадает из раствора. В принципе все эти явления можно понять, если различать следующие три отдельных процесса, каждый из которых по-своему зависит от температуры.

1) Сам процесс затухания независимо от его природы, очевидно, проявляется тем сильнее, чем выше температура. Не известно, носит ли этот процесс активационный характер или температурная зависимость связана только с изменением упругих констант, теплового расширения и т. д. Если существует энергия активации, то она весьма мала, всего порядка 0,1—0,2 эв.

2) Неизвестный процесс, который приводит к постепенному возрастанию внутреннего трения. Эффективность этого процесса, возможно, зависит от температуры, а скорость зависит наверняка. Время, за которое достигается максимум затухания, зависит от температуры по-видимому экспоненциально с энергией активации в несколько десятых электрон-вольта. Мы, очевидно, имеем здесь дело с *постепенным освобождением* заблокированного механизма затухания.

3) Процесс возврата, который эквивалентен постепенной блокировке механизма затухания. Этот процесс характеризуется энергией активации, составляющей 0,5—0,6 эв, как видно из кривых фиг. 103.

Наиболее приемлемым кажется объяснение наблюдаемого эффекта на основе необратимого движения дислокаций, образующихся в материале в процессе наклепа. Для объяснения постепенного высвобождения дислокаций следует предположить, что дислокации сначала должны преодолеть некоторый барьер или какое-то препятствие (поле внутренних напряжений, скопление дислокаций) для того, чтобы они могли дать эффективный вклад в затухание. Возврат можно приписать закреплению дислокаций точечными дефектами или же переползанием дислокаций в более устойчивое положение, которое становится возможным благодаря диффузии точечных дефектов к дислокации. Более детальная модель гистерезисного движения состоит в следующем. Дислокация движется путем образования перегибов (как в модели Зегера для дислокационной релаксации). Она вначале переходит на большей части своей длины в метастабильное состояние, но затем занимает устойчивое равновесное положение, которое может быть достигнуто лишь по преодолении некоторого барьера (состояние, характеризующееся очень малым количеством перегибов на единицу длины).

3. Внутреннее трение, обусловленное не только движением дислокаций

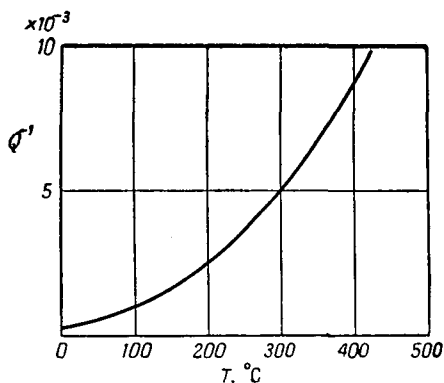
Существует много процессов внутреннего трения, которые, возможно, связаны с движением дислокаций, но механизм которых еще не ясен. Эти процессы наблюдаются чаще всего в области предельных частот и температур; они мало исследованы и еще не классифицированы на релаксационные, гистерезисные или резонансные явления. Пока невозможно даже установить точные границы между категориями, так как имеется еще мало наблюдений их температурной, амплитудной и частотной зависимости.

Упруго-вязкое последствие и микрокрип. Вид упругого последствия, внешне напоминающий высокотемпературную дислокационную релаксацию, обусловлен медленным термически активированным движением групп дислокаций под действием напряжения в металле с небольшим количеством примесей. Это явление наблюдается при очень низких частотах или при статической нагрузке и повышенных температурах в отличие от высокотемпературной релаксации, происходящей при низких и сред-

них частотах. Упруго-вязкое последствие мало чувствительно к наклепу. По своему характеру *упруго-вязкое последствие* очень напоминает ползучесть; в случае статической нагрузки оно было названо *микрорипом* [14]. Дислокации, окруженные атмосферой примесных атомов (см. гл. 9, § 3), тормозятся при своем движении, и между напряжением и дислокационной деформацией возникает сдвиг по фазе. Соответствующим временем релаксации будет время, необходимое для перескока примесных атомов (в поле напряжений дислокации); энергия активации равна энергии активации диффузии (обычно больше или около 1 эв).

В опытах по внутреннему трению на границах зерен в меди и серебре при частоте 1 гц и повышенных температурах Пирсон и Ротерем [60] наблюдали фон, который можно было интерпретировать как упруго-вязкое затухание. Он не зависит от предшествующего наклепа, но уменьшается с возрастанием размеров зерна в образце. При частоте 0,4 гц затухание было несколько выше, чем при частоте 1,5 гц. Сами авторы, исходя из того, что энергия активации затухания по границам зерна равна энергии активации процесса, создающего фон, интерпретировали эффект как проявление вязкости границ зерен. Систематических измерений упруго-вязкого затухания при очень низких частотах пока не проводилось.

Термически активированный гистерезис. При повышенных температурах и низких частотах в меди и алюминии (и во многих других металлах) Кэ Тин-суй [33] обнаружил возрастание затухания, причем энергия активации процесса равна 0,25 эв для меди и 0,35 эв для алюминия (фиг. 105).



Ф и г. 105. Термически активированный гистерезис в напряженном монокристалле алюминия при частоте 0,8 гц (Кэ Тин-суй [33]).

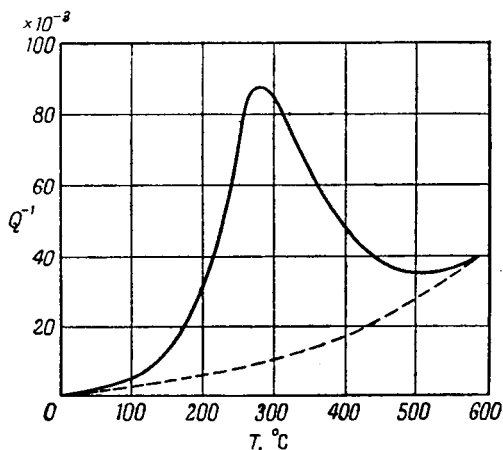
Подобное явление наблюдалось в свинце при частотах порядка нескольких мегагерц. Очевидно,

$$Q^{-1} = ce^{-U/kT}. \quad (17.39)$$

Энергия активации U в свинце равна 0,15 эв. Это явление наблюдается также при ультразвуковых частотах и в явной форме не зависит от частоты. Не было обнаружено никакого определенного влияния предшествующей пластической деформации. Мэзон [49] назвал этот эффект *термически активированным гистерезисом*, хотя, возможно, мы имеем дело с более общим явлением вязкости, поскольку отсутствует ярко выраженная амплитудная зависимость. Механизм этого явления неизвестен; Мэзон предложил модель, очень напоминающую дислокационный гистерезис. Однако,

поскольку сильная амплитудная зависимость, которую бы следовало ожидать, в этом случае отсутствует, такое объяснение представляется маловероятным. Этот эффект встречается часто, и его объяснение следует искать не в свойствах дислокаций, а в общих свойствах металла. Следует четко различать рассматриваемое внутреннее трение и упруго-вязкое последствие, поскольку в последнем случае температурная зависимость гораздо сильнее.

Релаксация по границам зерен. Сравнение затухания при частоте 1 гц в монокристалле и в поликристаллическом алюминии [33] показывает, что в поликристалле существует релаксационный процесс при температуре



Ф и г. 106. Релаксация по границам зерен в поликристаллическом алюминии при частоте 1 гц, сравниваемая с затуханием в монокристалле (пунктирная линия; см. фиг. 105) (Кэ Тин-суй [35, 36]).

около 300°C , который отсутствует в монокристалле (фиг. 106). Это же различие наблюдается и во многих других металлах. Одновременное наличие температурной и частотной зависимости при отсутствии зависимости от амплитуды, несомненно, свидетельствует о релаксационном механизме, который, очевидно, связан с границами зерен. Он был назван *релаксацией по границам зерен*. В алюминии энергия активации, определяющая изменение частоты пика с температурой, равна приблизительно 1,4 эв, что близко к энергии активации самодиффузии в этом металле. Однако было показано [60], что релаксация по границам зерен в *чистых* меди и серебре характеризуется гораздо *меньшей* (приблизительно вдвое) энергией активации, чем самодиффузия, так что эта энергия становится сравнимой с энергией активации упруго-вязкого последствия. Однако в меди и серебре с *примесями* энергии активации затухания и самодиффузии снова равны *независимо* от природы легирующего элемента. Очевидна корреляция с явлением самодиффузии по границам зерен (гл. 18, § 5, п. 1), которая также характеризуется энергией активации, составляющей около половины энергии активации объемной самодиффузии. Поэтому кажется оправданным объяснение внутреннего трения как разновидности пограничной самодиффузии в поле напряжения.

Многие авторы пытались объяснить рассматриваемый вид релаксации *скольжением* по границам зерен. В первой работе Кэ Тин-суя предполагалось, что вещество в узкой зоне вблизи границы зерна находится в разупо-

рядоченном состоянии и что под действием напряжения атомы скользят друг относительно друга. Энергия активации такого процесса должна быть, очевидно, такой же, как для самодиффузии по границам зерен. Мотт [53] предположил, что поверхность границы зерен содержит «островки» хорошего сопряжения между соседними кристаллами, разделенные областями плохого сопряжения. Эта модель находится в лучшем согласии с современной дислокационной моделью границы зерен. Элементарным процессом скольжения в границе является сдвиг двух кристаллических поверхностей, каждая из которых состоит из островков хорошего сопряжения, сопровождаемый разупорядочением атомов вокруг островков. Энергия активации этого процесса должна быть пропорциональна числу атомов, составляющих островки, и должна зависеть от приложенного напряжения σ и приведенной температуры T/T_m ; а именно энергия активации должна быть равна нулю в точке плавления T_m , а при абсолютном нуле должна равняться nL_F , где L_F — скрытая теплота плавления. Мотт получил следующее приближенное выражение для энергии активации:

$$U = nL_F \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) \ln \left(\frac{\sigma V}{kT}\right), \quad (17.40)$$

где V — молярный объем. В упомянутой теории не существует прямого соответствия между U и энергией активации диффузии.

Естественные изменения структуры и размеров областей разупорядочения в модели Кэ Тин-суя, так же как и в модели Мотта, приводят к очень широкому распределению времен релаксации, и действительно, пик, отвечающий релаксации по границам зерен, довольно широк. Однако вязкость вещества границы зерен в модели Кэ Тин-суя слишком мала, чтобы ее можно было объяснить наличием расплавленных участков.

Влияние примесей на внутреннее трение по границам зерен также еще остается необъясненным. С теоретической точки зрения влияние примесей на диффузию по границам зерен должно быть гораздо больше, чем на скольжение. Зинер [80, 82] развил теорию релаксации напряжений в вязком материале границ зерен (вязкое скольжение границ зерен) и получил в совершенно общем случае отношение между релаксированным и нерелаксированным модулями, равное $3(1+\nu)/2(3+\nu)$, что составляет 0,60 для $\nu = 1/3$. На практике это отношение равно 0,6—0,8.

Внутреннее трение, обусловленное точечными дефектами. Для многих наклепанных при низких температурах металлов наблюдался целый ряд пиков внутреннего трения релаксационного типа [31]. Эти пики исчезали при отжиге при комнатной температуре. Было обнаружено, что на них не влияет кристаллическая структура, поликристалличность и т. д. Необходимо только деформировать исследуемый металл (железо, никель, медь, серебро, алюминий, магний, титан) при достаточно низких температурах (например, температуре жидкого воздуха), когда диффузии точечных дефектов не происходит. При отжиге два основных пика затухания исчезают постепенно по стадиям, которые коррелируют (также численно) со стадиями возврата электросопротивления, рассмотренными в гл. 15. Отсюда был сделан вывод, что затухание обусловлено движением в поле напряжения тех же точечных дефектов, которые вызывают увеличение сопротивления. Так как симметрия поля деформации единичного дефекта в металле с кубической решеткой слишком высока, чтобы была возможна миграция в поле напряжений, то для объяснения следует учитывать двойные вакансии и другие сложные дефекты. Действительно, оказалось, что

энергия активации, характеризующая смещение частоты одного из пиков с температурой в меди, составляет $\sim 0,5$ эв; это хорошо согласуется со значением энергии активации диффузии дивакансии (см. гл. 15, § 5). Кроме того, было обнаружено, что энергия активации для релаксации любого пика равна энергии активации возврата, что также говорит о миграции дефектов решетки как о причине этого явления.

Интересная особенность этой группы явлений затухания состоит в том, что значения энергий активации двух основных пиков в первом приближении не зависят от природы металла.

4. Внутреннее трение, обусловленное присутствием растворенных атомов в металле

Особенно важная группа явлений внутреннего трения связана с диффузионными переходами в поле напряжений и упорядочением растворенных примесных атомов в кристаллах. По этому вопросу существует обширная литература, и, поскольку нас интересуют в основном физические, а не химические дефекты решетки, дальнейшее обсуждение может быть кратким.

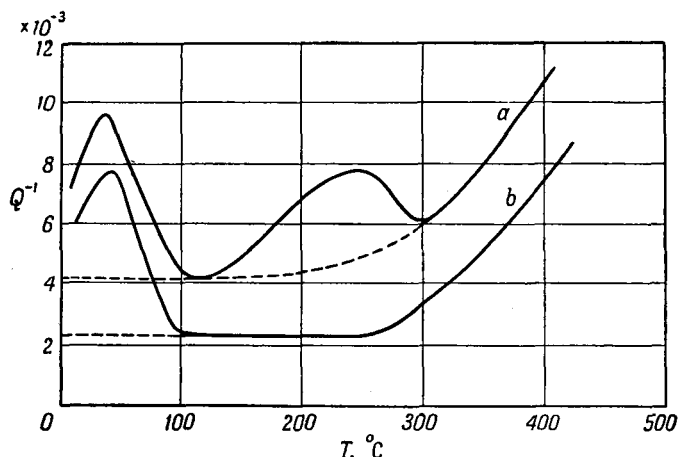
Затухание Снука в металлах с объемноцентрированной кубической решеткой. В α -железе, содержащем углерод или азот в твердом растворе (после закалки), наблюдается типично релаксационный пик вблизи комнатной температуры при частоте ~ 1 гц (фиг. 107). Объяснение причин появления этого пика впервые было дано Снуком [68]. Атом углерода или азота может занимать октаэдрические межузлия трех различных типов, каждый из которых характеризуется локальной тетрагональной деформацией решетки¹⁾. Направления тетрагональных искажений этих трех межузлий взаимно ортогональны и совпадают с направлениями кубических осей. В поле внешнего напряжения примесные атомы стремятся занять те межузлия, искажения которых более всего соответствуют общей деформации решетки. К этим межузлиям будет происходить преимущественная диффузия растворенных атомов, что вызывает упругое последствие. Если для перехода из межузлия одного типа в межузлие другого типа требуется только один перескок, то время релаксации для этого процесса будет порядка обратной частоты перескоков межузельных атомов. В рассмотренном случае эта частота действительно составляет 1 гц. Никакой зависимости от амплитуды деформации не обнаружено, и энергия активации, определяющая изменение частоты релаксационного пика с температурой, равна энергии активации диффузии растворенных атомов по межузлиям, составляющей около 1 эв для углерода и азота в α -железе. Следует отметить, что изучение этого вида внутреннего трения дает один из наиболее точных методов определения коэффициента диффузии межузельных атомов в металлах с объемноцентрированной кубической решеткой в области комнатных температур, где при применении обычной методики для такого определения нужны миллионы лет.

Было обнаружено, что высота пика затухания $Q^{-1}_{\text{макс}}$ строго пропорциональна концентрации растворенного вещества и поэтому может служить для измерения растворимости при комнатной температуре. Раствори-

¹⁾ В неискаженной объемноцентрированной кубической решетке все межузлия одинаковы. При наложении одноосного напряжения они деформируются по-разному. — *Прим. ред.*

мость при других температурах может быть также определена этим методом, а именно путем измерения затухания Снука закаленных металлов.

Затухание Снука не зависит от наклепа. Оно наблюдается только в материалах с объемноцентрированной и менее симметричными решетками, так как в гранецентрированных кристаллах межузельные атомы не вызывают тетрагональных искажений¹⁾. Многочисленные эксперименты были проведены на железе и железных сплавах [77, 19—21, 17], а также на тантале и его сплавах [34]. Очень интересный эффект наблюдался в случае,



Ф и г. 107. Затухание Снука (вблизи 40° С) и затухание Кёстера (вблизи 230° С) в феррите, содержащем углерод.

Затухание Кёстера происходит только в деформированном образце (a), затухание Снука происходит также и в недеформированном металле (b). Пунктирные части кривых относятся к чистому железу. Возрастание затухания Снука после деформаций только кажущееся; в действительности же это возрастание обусловлено усилением фона, а высота пика остается приблизительно той же самой. Возрастание затухания при высоких температурах обусловлено эффектами, которые рассматриваются на стр. 301, 302 и 312—315 текста (Кёстер и др. [45]).

когда в тантале одновременно присутствовали кислород и азот [63]. Был обнаружен ряд пиков затухания, соответствующих парам межузельных атомов (обсуждение см. [51]).

Очень важным приложением метода затухания является определение влияния наклепа на выделение углерода и азота в α -железе (деформационное старение, гл. 10, § 1). Измеряя уменьшение высоты пика затухания в зависимости от времени и температуры, удалось показать, что растворенные атомы диффундируют к дислокациям и выпадают на них из раствора (образуют частицы выделений) [30]. Этот диффузионный процесс должен определяться временной зависимостью $(Dt)^{2/3}$, которая типична для взаимодействия примесей с дислокациями (см., однако, гл. 10). В качестве другого примера можно указать, что Уэрт [78] исследовал методом внутреннего трения взаимное влияние скоростей выпадения углерода и азота в α -железе.

Затухание Снука в металлах и сплавах с гранецентрированной кубической решеткой. Розин и Финкельштейн [64] наблюдали пик затухания

¹⁾ В металлах с г. ц. к. решеткой межузельный атом образует вместе с одним из атомов решетки ориентированную в направлении $\langle 100 \rangle$ пару с центром тяжести в нормальном узле решетки. Внутреннее трение, обусловленное переориентацией таких пар в переменном поле напряжений, наблюдалось на опыте [83*]. — Прим. ред.

при частоте 1 *гц* в аустенитной 25—20-процентной хромо-никелевой стали, содержащей небольшую примесь углерода, при температуре $\sim 300^\circ \text{C}$. Они объяснили этот пик переходами углеродных атомов между октаэдрическими межузлиями, окруженными различными атомами замещения. То же явление было изучено в γ -железе, стабилизированном добавкой 10% или более марганца [38]. Обычно углеродные атомы окружены только атомами железа, однако могут возникать и пары атомов C—Mn , причем эти пары поворачиваются под действием периодически меняющихся напряжений. Мейеринг¹⁾ отметил, что наблюдаемые величины затухания гораздо больше, чем можно было бы ожидать.

Очень интересным продолжением этих экспериментов являются наблюдения на *чистом* никеле с малой добавкой углерода [39], на γ -железе с 1,7% марганца [40] и в сплавах Fe—Ni с гранецентрированной решеткой, содержащих немного углерода [79]. Во всех случаях было обнаружено сильное затухание при температуре $\sim 240^\circ \text{C}$, обусловленное углеродом, что уже никак нельзя объяснить теорией «атомных пар». В последнем случае смещение пика с частотой характеризуется энергией активации 1,5 эв; высота пика приблизительно пропорциональна квадрату концентрации углерода. Эта высота уменьшается после отжига при 300°C . Для объяснения упомянутого явления было сделано предположение, что происходят повороты *пар из атомов углерода*, связанных между собой вследствие притяжения к одной и той же вакансии. Энергия активации должна быть тогда порядка энергии диффузии углерода в аустените, тогда как энергия связи атома углерода с вакансией порядка всего 0,1 эв. Экстраполяция данных по диффузии к низким температурам приводит к разумному согласию. Публикация серии работ по этой теме и близким к ней вопросам еще продолжается. Некоторые дополнительные замечания сделаны на стр 321.

Упорядочение в твердых растворах типа замещения под действием знакопеременных напряжений. Рассмотренное выше внутреннее трение наблюдается и в твердых растворах типа замещения, поскольку они также могут содержать межузельные примесные атомы. Однако одно присутствие двух или более различных сортов атомов в узлах решетки также может привести к внутреннему трению благодаря упорядочению в переменном поле напряжения; это вызвано асимметричными искажениями, например вокруг пары соседних атомов. В случае периодического напряжения возникает релаксация и может наблюдаться пик внутреннего трения. В типичном случае Ag—Zn пик затухания лежит вблизи 200°C при частоте 1 *гц*. Время релаксации и его температурная зависимость тесно связаны с коэффициентами диффузии двух компонент [58].

В общем случае коэффициенты диффузии, вычисленные из данных по упомянутому внутреннему трению в сплавах типа замещения, отличаются от значений, определяемых другими способами, тем, что энергии активации получаются слишком *низкими*. Подробное обсуждение экспериментальных и теоретических аспектов упорядочения и релаксации было проведено в работах [12] и [47] соответственно.

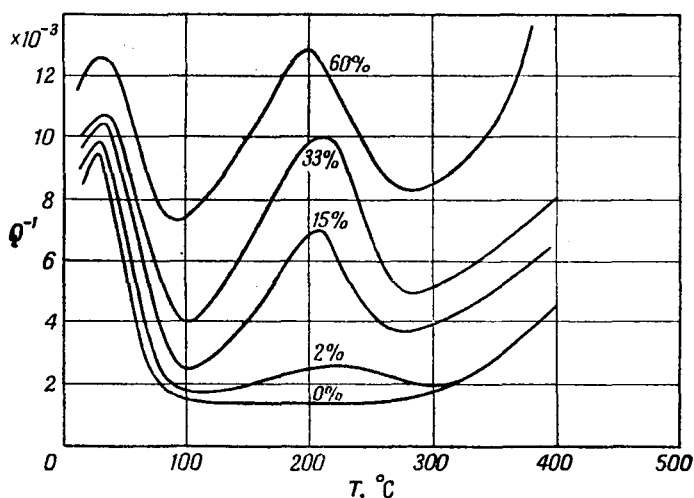
Изучение внутреннего трения, которое обусловлено упорядочением в сплавах типа замещения в знакопеременном поле напряжений, может помочь выяснить различие в коэффициентах диффузии двух компонент сплава, если таковое существует. Поэтому внутреннее трение дает дополнительную информацию по *эффекту Киркендолла* (гл. 18).

¹⁾ Meijering, частное сообщение.

В тех случаях, когда имеются данные по самодиффузии, результаты измерения внутреннего трения могут помочь разделить вклады в энергию самодиффузии от образования и миграции вакансий, поскольку затухание зависит только от энергии миграции. С этой точки зрения была исследована система Ag—Zn [58].

Затухание зависит, конечно, от степени упорядочения, которое уже существует в сплаве. Было показано [25], что затухание рассматриваемого типа в Cu_3Au в упорядоченном состоянии в 5 с лишним раз слабее, чем в неупорядоченном.

Затухание Кёстера в твердых растворах типа внедрения. Уже в первоначальной работе Снука [68] по внутреннему трению ферритного железа упоминалось, что, кроме затухания, при комнатной температуре наблюдается еще один максимум около 200°C (фиг. 107). Этот вид затухания



Ф и г. 108. Кривые, иллюстрирующие влияние предварительной деформации (выраженной в процентах удлинения) на низкочастотное затухание деформированных (ферритных) стальных проволок (Кёстер и др. [45]).

подробно был изучен Кёстером и его сотрудниками [45]. Затухание Кёстера также является релаксационным эффектом, и между ним и затуханием Снука существует тесная корреляция. Однако, в то время как первое практически нечувствительно к пластической деформации (не говоря о тривиальных эффектах вроде деформационного старения), последнее возникает *только* в пластически деформированном материале и возрастает с увеличением наклепа (фиг. 108). При надлежащем учете одновременного возрастания фона это затухание можно хорошо представить следующим соотношением:

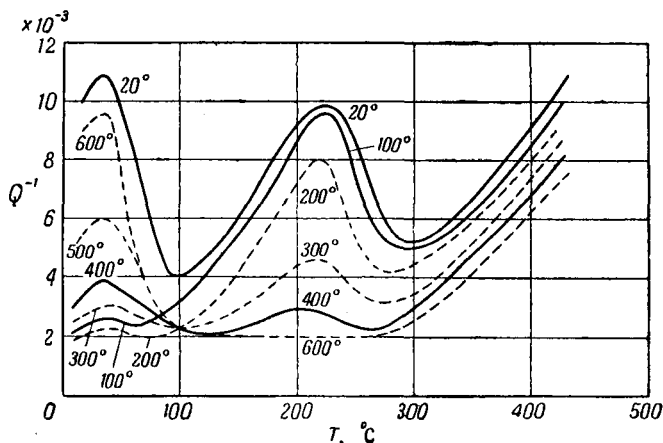
$$\text{tg } \delta \sim \varepsilon^{1/2}, \quad (17.41)$$

где ε — пластическая деформация. Величина насыщения затухания Кёстера как функция концентрации углерода и азота также возрастает с увеличением наклепа. Соотношение (17.41) получено с учетом этого вторичного эффекта.

Отжиг предварительно наклепанного металла иногда приводит к уменьшению затухания Кёстера. Это частично обусловлено уменьшением

концентрации растворенных атомов, а частично уменьшением плотности дислокаций (последний эффект является преобладающим при более высоких температурах отжига, первый — в области более низких температур).

Затухание Кёстера, подобно затуханию Снука, характеризуется энергией активации. Она составляет примерно 1,6 эв в железе, содержащем только азот, и немного меньше в железе, содержащем и углерод и азот (энергия активации для затухания Снука составляет только 1 эв). Элементарный процесс, лежащий в основе затухания Кёстера, в настоящее время неизвестен. Несомненно, этот процесс обусловлен взаимодействием между межузельным растворенным атомом и физическими дефектами, созданными



Ф и г. 109. Влияние отжига (в течение одного часа) при различных температурах на затухание Снука и затухание Кёстера деформированных ферритных стальных проволоч (Кёстер и др. [45]).

пластической деформацией. На первый взгляд кажется, что это взаимодействие между дислокациями и растворенными атомами. Однако можно выдвинуть несколько возражений против такой интерпретации. Из сопоставлений влияния отжига на затухание Снука (С) и затухание Кёстера (К) вытекают следующие выводы (фиг. 109).

Температура отжига, °C	Время отжига, час	Влияние на затухание
100—200	1	(С) исчезает (К) не изменяется
200—300	1	(С) по-прежнему отсутствует (К) уменьшается наполовину
300—400	2	(С) восстанавливается до $\frac{1}{3}$ своего значения (К) исчезает
400—500	1	(С) восстанавливается до $\frac{1}{2}$ своего значения (К) по-прежнему отсутствует
500—600	1	(С) полностью восстанавливается (К) по-прежнему отсутствует

Очевидно, замороженные растворенные атомы, ответственные за затухание Снука, выпадают из раствора при температурах между 100

и 200° С; в этом процессе, несомненно, играют роль дислокации. Однако при этих температурах никакого влияния отжига на затухание Кёстера не наблюдалось. Восстановление затухания Снука в результате отжига при более высокой температуре задерживается на несколько сот градусов по сравнению с уменьшением затухания Кёстера.

После отжига при 500° С затухание Снука восстанавливается только до половины своего первоначального значения, в то время как затухание Кёстера падает до 10% своей первоначальной величины. Очевидно, только $\frac{1}{5}$ блокированных атомов дает вклад в эффект Кёстера. Это может быть обусловлено уменьшением плотности дислокаций, хотя сильное уменьшение затухания Кёстера происходит уже при температуре, при которой нельзя ожидать большого изменения плотности дислокаций (300° С).

Рекристаллизация устраняет затухание Кёстера и полностью восстанавливает эффект Снука.

Первоначально Кёстер предположил, что причиной рассматриваемого явления может быть диффузия захваченных дислокациями атомов в знакопеременном поле напряжений. Исходя из этого следует ожидать [1], что энергия активации (1,5 эв) должна быть меньше энергии активации диффузии в совершенной решетке (1 эв), в то время как, согласно наблюдениям, она больше.

Затухание Кёстера может быть также обусловлено взаимодействием между вакансиями и растворенными атомами, возможно (как предположил Кэ Тин-суй) типа, наблюдаемого в γ -железе с гранецентрированной кубической решеткой. Хорошее согласие между численными значениями энергии активации не может быть случайным. Вакансии и растворенные атомы углерода и азота, несомненно, притягивают друг друга и сложные решеточные дефекты, такие, как комплексы из С—С — вакансии, могут быть достаточно устойчивыми. Они производят искажение в решетке с нарушением кубической симметрии и поэтому могут вызывать затухание. Наблюдаемая энергия активации может быть тогда связана не с диффузией атомов углерода или азота, а с диффузией вакансий. Отжиг при очень низких температурах достаточен для распада комплексов, поскольку энергия связи мала (0,1 эв).

Внутреннее трение, обусловленное фазовыми превращениями. Многие явления затухания прямо или косвенно связаны с превращениями решетки. Поэтому, например, вблизи зон выделения или зон предраспада (дислокации) может происходить упорядочение в поле напряжений, которое вызывает внутреннее трение релаксационного типа. Обычно величина затухания зависит от температуры; она наибольшая в той области температур, где происходит процесс распада. Пластическая деформация, в ходе которой возникают новые центры выделений, очень усиливает этот тип внутреннего трения, который в большинстве металлов наблюдается при частотах 1 гц в интервале температур 200—400° С (см. [58]).

Другим типом внутреннего трения, относящимся к этой категории, является затухание, связанное с упорядочением в сплавах (гл. 24). Вблизи температуры упорядочения затухание, вызванное упорядочением в поле напряжений, может достигать исключительно высоких значений (например, в сплавах Cu—Au). Еще одна причина внутреннего трения связана с диффузионными или маргентитными фазовыми превращениями. Это затухание, вообще говоря, характеризуется типичной температурной зависимостью, которая близка к температурной зависимости термодинамических величин,

определяющих превращение. Примеры описаны в работе [66] для α — γ -превращений в сплавах железа и в [37] для мартенситного превращения. Влияние предварительной пластической деформации обычно велико.

5. Термическое, магнитное и электронное затухание в металлах

Ради полноты изложения мы упомянем здесь о нескольких явлениях внутреннего трения, которые *не зависят* от физических дефектов решетки, а обусловлены специфическими термическими, магнитными или электрическими свойствами металлов.

Термоупругое затухание. Одной из причин появления фона, которая ограничивает точность экспериментов, посвященных изучению низкочастотного затухания, является термоупругое затухание. Оно вызвано температурными градиентами, возникающими благодаря термоупругому эффекту (эффект, обратный обычному тепловому расширению) при неоднородной деформации. Температурный градиент может быть уравновешен потоком тепла, который приводит к дальнейшей деформации. Очевидно, мы сталкиваемся здесь с типичным эффектом последствия, время релаксации которого определяется теплопроводностью κ материала и характерным размером d . Имеем

$$\tau = \frac{d^2 c^2}{\pi^2 \kappa}, \quad (17.42)$$

где c — удельная теплоемкость.

В поликристаллических металлах термоупругое затухание вызывает флуктуации между уровнями напряжения в различных зернах, даже если само приложенное напряжение однородно; в монокристаллах этот эффект отсутствует. Однако в экспериментах по изгибу такой эффект проявляется полностью. Типичная область соответствующих частот 1—1000 μ ; она мало зависит от температуры (через κ).

Магнитоупругая релаксация и магнитное последствие (в ферромагнитных материалах). Токи Фуко в материале, находящемся под действием знакопеременной нагрузки, которые возникают через посредство магнитоstriction, также вызывают диссипацию энергии и, следовательно, затухание. Временем релаксации этого эффекта последствия является время, необходимое для того, чтобы токи Фуко «диффундировали» постепенно внутрь образца, давая тем самым возможность локальной намагниченности релаксировать и соответственно измениться упругой деформации. Существует распределение времен релаксации, которое определяется величиной $d^2 \chi / \rho$, где d — характерный размер, ρ — электросопротивление и χ — магнитная восприимчивость.

Наиболее ярко выражен этот эффект в частично намагниченном материале, так как в этом случае намагниченность может изменяться в соответствии с колебаниями напряжения. Если же материал намагничен до насыщения, затухание отсутствует. В нулевом поле в материале существует доменная структура, изменение которой под влиянием напряжения может приводить к затуханию. Оказалось, что этот *микроэффект* пропорционален частоте в очень широкой области, охватывающей низкие и средние частоты. Эффект наиболее значителен при частотах порядка кГц. Упомянутый выше макроэффект отсутствует, если нет внешнего магнитного поля; при включении внешнего магнитного поля обнаруживается широкий макси-

мум затухания при частотах порядка килогерц. Температура оказывает влияние только через изменения электропроводности. Микроэффект очень чувствителен к наличию внутренних напряжений.

Ферромагнитный (магнитомеханический) гистерезис. В ферромагнитных материалах при низких частотах существует другой тип затухания, который имеет гистерезисный характер. Этот тип затухания обусловлен мгновенным необратимым движением границ ферромагнитных доменов в переменном поле напряжений. Механизм взаимодействия границ и упругих полей напряжений в этом случае также имеет магнитострикционный характер. Как гистерезисное явление, это затухание существенно не зависит от частоты, однако наблюдаться оно может только при низких частотах вследствие возмущающего действия магнитной релаксации при более высоких частотах. В магнитном поле границы доменов фиксированы и затухание исчезает.

Магнитный гистерезис сложным образом зависит от амплитуды деформации; он пропорционален амплитуде при малых амплитудах, затем достигает максимума и, наконец, уменьшается обратно пропорционально квадрату амплитуды при очень больших амплитудах. С деталями этой зависимости можно познакомиться в статье Буланже [11]. При изучении громадного числа сплавов Кочардт [13] обнаружил некоторые сплавы с *высоким затуханием* (встречающиеся в некоторых областях тройной диаграммы Fe—Ni—Co), свойства которых в значительной степени определяются ферромагнитным гистерезисом. Эти сплавы представляют особый интерес для некоторых технических целей, а именно в случае, когда важно подавление собственных колебаний (турбинные лопатки).

Электронное затухание ультразвуковых волн и магнитоакустический резонанс. Статистическое распределение электронов в металле (или полупроводнике) вблизи поверхности Ферми может мгновенно следовать за относительно медленной деформацией, так как электроны двигаются в пространстве импульсов достаточно быстро, чтобы в любой момент времени их распределение соответствовало деформации. Время релаксации τ этого процесса того же порядка, что и для электропроводности. Однако при очень высоких (ультразвуковых) частотах распределение электронов у поверхности Ферми будет отставать от деформации решетки. Мгновенная деформация ϵ в каком-нибудь направлении приводит к мгновенной деформации поверхности Ферми в том же направлении и того же порядка величины. По этой причине число электронов n , движущихся в единице объема в рассматриваемом направлении, возрастает в $(1+\epsilon)$ раз, а «кинетическое давление» электронного газа изменяется на величину $^{8/15} n E_F \epsilon$ [52], где E_F — энергия Ферми. Затем эти электроны перераспределяются по поверхности Ферми, что приводит к релаксации напряжений на соответствующую величину. В результате ультразвуковые волны затухают, причем коэффициент затухания (для частот, малых по сравнению с $1/\tau_s$) равен

$$\alpha = \frac{4}{15} \frac{\omega^2 m E_F \sigma}{\rho e^2 c^3} \cdot \quad (17.43)$$

Здесь время релаксации уже выражено через проводимость σ , а ρ и c — плотность вещества и скорость звука соответственно. При частотах 10—100 Мгц коэффициент затухания становится равным нескольким десятым обратного сантиметра при температурах ниже 10° К в чистых металлах с низким остаточным сопротивлением. Выражение, подобное (17.43), получено также Киттелом [41].

Некоторые характеристики различных

	Область температур и частот	Тип внутреннего трения	Зависит	
			от частоты	от амплитуды
Дислокационное затухание (стр. 297—312) Дислокационная релаксация (стр. 297)	$T < 100^\circ \text{K}$ $10^3 - 10^6 \text{ гц}$	Релаксация	Пик (η)	Нет
Высокотемпературное дислокационное затухание (стр. 301)	$T > 300^\circ \text{C}$ $10^0 - 10^3 \text{ гц}$	Релаксация	$\sim \frac{1}{\omega}$	Неопределенная, слабая
Дислокационный резонанс (стр. 302)	$T \geq 0^\circ \text{C}$ $1 - 1000 \text{ Мгц}$	Резонансное затухание	$\sim \omega$	Нет
Дислокационный гистерезис (стр. 305)	$T \geq 0^\circ \text{C}$ $10^3 - 10^6 \text{ гц}$	Гистерезис	Нет	Параболическая
Переходное внутреннее трение в наклепанном материале (стр. 308)	$T \leq 200^\circ \text{C}$ $10^0 - 10^6 \text{ гц}$	Вязкое	Нет	Нет?
Деформационный гистерезис (стр. 309)	$T \leq 100^\circ \text{C}$, порядка герц	Гистерезис или вязкое	?	Параболическая
Затухание, обусловленное не только дислокациями (стр. 312—316)				
Упруго-вязкое последствие и микрокрип (стр. 312)	$T > 250^\circ \text{C}$, или порядка герц или статическое	Вязкое	Уменьшается с ω	?

Таблица 24

типов внутреннего трения

мощь			Механизм внутреннего трения	Физические вели- чины, изучаемые с помощью данного типа внутреннего трения
от температуры, энергия активаци- ции U	от наклепа	от примесей		
$U(\tau) = 0,05 - 0,1$ эв (Cu)	Проходит через максимум после деформации на несколько %	Слабая	Релаксационное движение дислокации через барьеры Пайерлса	Высота барьера Пайерлса
$U = 0,8 - 2$ эв (Cu)	Сильная, также вызывает изменение энергии активации	?	Релаксация дислокаций в поле внутренних напряжений	
$U = 0,2 - 1$ эв (Ge)	Очень сильная	Примеси подавляют	Дислокационный резонанс в равновесных положениях	Энергия связи примесных атомов с дислокациями
$U = 0,1 - 0,4$ эв (Cu)	Очень сильная	Примеси подавляют	Срыв дислокаций с примесных атомов	Энергия связи примесных атомов с дислокациями
$U = 0,5 - 1$ эв (отожженное Fe)	Сильная	?	Перераспределение дислокаций	Диффузия точечных дефектов
$U \approx 0,1$ эв, после отжига $\approx 0,5$ эв; участвует третий процесс (Fe)	Сильная	Примеси подавляют	Гистерезисное дислокационное движение?	Взаимодействие точечных дефектов и дислокаций
$U \approx 1,5 - 2$ эв (Sn)	Очень слабая	Примеси влияют на U	Дислокации увлекают примесные атомы или вакансии	Взаимодействие примесных атомов с дислокациями, диффузия вакансий

	Область температур и частот	Тип внутреннего трения	Зависи	
			от частоты	от амплитуды
Термически-активированный гистерезис (стр. 313)	$T > 250^\circ \text{C}$, все частоты	Гистерезис или вязкое	Нет	Нет?
Релаксация по границам зерен 314	$T > 250^\circ \text{C}$, порядка герц	Релаксация	Пик (широкий)	Нет
Внутреннее трение, обусловленное точечными дефектами (стр. 315)	$T < T_{\text{комн.}}$ $10^0 - 10^3 \text{ гц}$	Релаксация	Несколько пиков	Нет
Затухание, обусловленное растворенными атомами (стр. 316—322) Затухание Снука в о.ц.к. сплавах типа внедрения (стр. 316)	Комнатная, порядка герц	Релаксация	Пик	Нет
Затухание Снука в г. ц. к. сплавах внедрения (стр. 317)	$< 200^\circ \text{C}$, порядка герц	Релаксация	Пик	Нет
Упорядочение в твердых растворах типа замещения в поле напряжений (стр. 318)	$\sim 200^\circ \text{C}$, порядка герц	Релаксация	Пик (широкий)	Нет

Продолжение табл. 24

мощь			Механизм внутреннего трения	Физические вели- чины, изучаемые с помощью данного типа внутреннего трения
от температуры, энергия актива- ции U	от наклепа	от примесей		
$U=0,15—$ $—0,35$ эв (Cu)	Нет	?	?	?
$U(\tau), 1—2$ эв (Cu)	Нет	Примеси влияют на U	Скольжение по границам, диф- фузия	Диффузия по границам
$U(\tau), 0,3—0,5$ эв (Cu)	Только после наклепа	?	Миграция слож- ных точечных де- фектов в поле напряжений	Диффузия точеч- ных дефектов
$U(\tau),$ 1 эв (Fe—C)	Нет	Пропор- ционально концентра- ции	Диффузия в по- ле напряжений	Коэффициенты диффузии, раство- римость, распад
$U(\tau), 1,5$ эв (Ni—C)	Нет?	Парабо- лическая	Диффузия в по- ле напряжений	Взаимодействие дефектов и приме- сей
$U(\tau) 1$ эв (Ag—Zn)	Слабая	Нет	Диффузия в по- ле напряжений	Диффузия, эф- фект Киркендолла

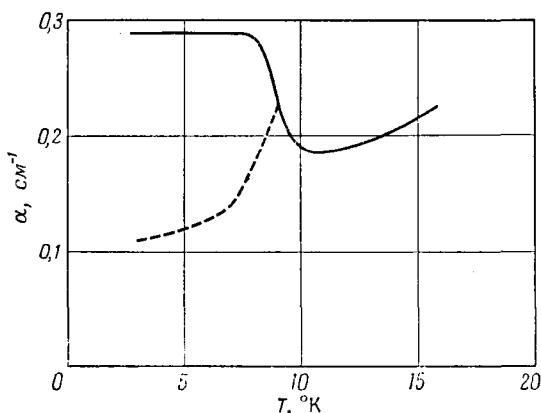
	Область температур и частот	Тип внутреннего трения	Зависит	
			от частоты	от амплитуды
Затухание Кёстера (стр. 319)	$\sim 200^\circ \text{C}$, поряд- ка герц	Релаксация	Пик	Нет
Затухание, обуслов- ленное превращениями (стр. 321)	$T_{\text{превр.}}$ $10^0 - 10^3 \text{ } ^\circ\text{C}$	Обычно релак- сация	Пик (широ- кий)	Слабая
Затухание, обуслов- ленное тепловыми, маг- нитными и электронны- ми эффектами (стр. 322— 323) Термоупругое затухание (стр. 322)	Вся область температур, $10^0 - 10^3 \text{ } ^\circ\text{C}$	Релаксация	Пик (широ- кий)	Нет
Магнитоупругая ре- лаксация (стр. 322)	Ниже темпера- туры Кюри, по- рядка килогерц	Релаксация	$\sim \omega$ (микро); пик (макро)	Нет
Ферромагнитный гисте- резис (стр. 323)	Ниже темпера- туры Кюри, по- рядка герц	Гистерезис	Нет	Максималь- ная
Электропное поглоще- ние ультразвука (стр. 323)	$< 10^\circ \text{K}$ $> 10 \text{ } M\text{Гц}$	Релаксация	$\sim \omega^2$	Нет
Магнитоакустический резонанс (стр. 323)	$< 10^\circ \text{K}$ $> 10 \text{ } M\text{Гц}$ магнитное поле	Резонанс	Перио- диче- ская	Нет?

Продолжение табл. 24

мость			Механизм внутреннего трения	Физические вели- чины, изучаемые с помощью данного типа внутреннего трения
от температуры, энергия активаци- ции U	от наклепа	от примесей		
$U(\tau)$ 1,5 эв (Fe)	Сильная $\sim \epsilon^{1/2}$	Насыщение	Диффузия в по- ле напряжений	Взаимодействие примесных атомов, дислокаций и то- чечных дефектов
Узкая об- ласть темпе- ратур	Сильная	Различная	Упорядочение в поле напряже- ния или релакса- ция напряжений	Кинетика прев- ращений
Медленная	Слабая	Слабая	Термоупругий поток тепла	
Медленная	Сильная (микро); слабая (макро)	Умеренная	Токи Фуко; маг- нитострикция	Доменная струк- тура; процессы намагничивания
Слабая	Слабая	Умеренная	Необратимое смещение границ доменов	Доменная струк- тура; процессы намагничивания
Возрастает с понижением температуры	?	?	Перераспре- деление элек- тронов вблизи поверхности Ферми	Форма поверх- ности Ферми
Возрастает с понижением температуры	?	?	Резонанс между орби- тальным дви- жением элект- ронов и ульт- развуковыми волнами	

Затухание экспериментально наблюдалось Бёммелем [5], который обнаружил, что при очень низких температурах ультразвуковое поглощение в чистом свинце при частотах 26—28 МГц возрастает и внезапно снова уменьшается при температурах ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние (фиг. 110). Тот же эффект наблюдался в олове [50]. В обоих случаях затухание действительно изменяется пропорционально квадрату частоты.

Влияние сверхпроводимости на затухание ясно указывает, что затухание вызывают электроны проводимости. Мэзон рассматривал затухание не как результат линейного последствия, а как проявление общего упруго-вязкого движения электрона¹⁾.



Ф и г. 110. Электронное затухание ультразвуковых волн (частоты 26 МГц) в свинце как функция температуры (Бёммель [5]).

Выше 10° К дислокационное затухание (Бордони) становится значительным. Сплошная кривая соответствует нормальной фазе; пунктирная — сверхпроводящей.

Пиппард [61] отметил, что если средняя длина свободного пробега электронов становится сравнимой с длиной ультразвуковой волны, то следует ожидать аномалий поглощения. Они должны наблюдаться при очень высоких частотах (10^{11} гц) и только для продольных волн (вследствие связанных с ними изменений плотности). В присутствии магнитного поля траектории электронов закручиваются, и такие аномалии возникают при гораздо более низких частотах. Бёммель [6] наблюдал затухание ультразвуковых волн частоты 20 МГц в свинце; это затухание периодически менялось с напряженностью магнитного поля (несколько сот эрстед). Пиппард [62] назвал этот эффект *магнитоакустическим резонансом*. Когда диаметр электронной орбиты становится приблизительно равным нечетному числу полудлин ультразвуковых волн, электрон движется устойчиво на протяжении нескольких оборотов в фазе с волной, если температура достаточно низка. Двигаясь по геликоидальной траектории вместе с волной, он поглощает значительное количество ультразвуковой энергии (вид циклотронного резонанса). На основании изучения этого эффекта можно судить о форме поверхности Ферми в металлах, и поэтому он является объектом многих новых исследований.

¹⁾ См. также [85*].—Прим. ред.

§ 3. Выводы

В табл. 24 приведены наиболее важные характеристики различных типов внутреннего трения, которые обсуждались в настоящей главе. Для исследования специфических свойств дефектов решетки наибольший интерес представляют следующие явления внутреннего трения: а) *дислокационная релаксация*, б) *дислокационный резонанс* и *дислокационный гистерезис*, в) *переходное внутреннее трение в наклепанном материале* и *деформационный гистерезис*, г) *затухание Кёстера*. Они дают более или менее непосредственные сведения о следующих характеристиках (соответственно): о силах Пайерлса и, следовательно, межатомных взаимодействиях, об энергии связи примесных атомов с дислокациями, о коэффициентах диффузии точечных дефектов и общих аспектов взаимодействия между примесными атомами и дефектами. Однако при современном состоянии теории лишь некоторые выводы, полученные на основе множества данных по внутреннему трению, могут считаться вполне достоверными¹⁾.

¹⁾ С советскими работами по внутреннему трению читатель может познакомиться по сборнику [84*].— *Прим. ред.*

Глава 18

ДИФФУЗИЯ В КРИСТАЛЛАХ

§ 1. Феноменологическая теория диффузии

Диффузия представляет собой чрезвычайно многостороннее явление и играет весьма важную роль во многих разделах физики твердого тела. В настоящей главе рассмотрены только те стороны этого явления, которые непосредственно связаны с физическими дефектами в кристаллах. При этом мы ограничимся рассмотрением только металлов. Однако многие выводы справедливы и для других кристаллических тел; характерные для этих тел особенности явления диффузии обсуждаются в соответствующих главах части III.

Диффузия по существу представляет собой необратимый перенос вещества. Поэтому термодинамическое описание процессов диффузии связано с трудностями, полностью не преодоленными до сих пор. Необратимость явления ясно видна из общей формы уравнения одномерной диффузии (закон Фика):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad (18.1)$$

линейного относительно производной по времени. Феноменологически это уравнение означает, что всегда и везде скорость $\partial c / \partial t$ накопления диффундирующих атомов (c — их концентрация) равна градиенту потока вещества S . Величина последнего считается пропорциональной локальному градиенту концентрации. Коэффициентом пропорциональности является *коэффициент диффузии* D , имеющий размерность $\text{см}^2/\text{сек}$. Он характеризует стремление диффундирующих атомов выравнивать концентрации, т. е. непосредственно связан с подвижностью атомов. Обычно полагают, что D не зависит от концентрации, и тогда уравнение диффузии приобретает вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (18.2)$$

В термодинамике при расчете диффузии исходят [29] не из концентрации, а из термодинамического потенциала Гиббса G для фазы, содержащей ряд компонент с молярной концентрацией c_i . Обозначая частные производные от G по этим концентрациям через *химические потенциалы* μ_i , при постоянных температуре, давлении и т. д. получим связь между изменениями G и состава

$$dG = \sum_i \mu_i dc_i. \quad (18.3)$$

Условием термодинамического равновесия является постоянство всех μ_i во всей системе, т. е. во всех фазах. Если это условие не выполняется, то происходит диффузия, которая выравнивает потенциалы μ_i . Однако неравенство потенциалов μ_i в некоторых точках не обязательно обусловлено различием c_i . Оно не только не обязательно связано с разницей в концентрации, но бывает даже, что разности μ_i и c_i имеют противоположные знаки. Следовательно, для определения направления диффузии необходимо рассматривать химические потенциалы, а не концентрации. Тогда «восходящая» диффузия и родственные явления представляются как простое следствие неоднородного пространственного распределения термодинамического потенциала G . Уменьшение термодинамического потенциала (на моль) системы вследствие перемещения одного моля компоненты i на расстояние dx равно

$$dG = d\mu_i = \frac{\partial \mu_i}{\partial x} dx + \text{Члены второго порядка.} \quad (18.4)$$

Следовательно, движущая сила диффузии, рассчитанная на атом вещества, равна

$$F_i = \frac{1}{N} \left(-\frac{dG}{dx} \right) = -\frac{1}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}, \quad (18.5)$$

где N — число Авогадро. Если средняя скорость атома под действием единичной силы равна M_i (*подвижность* атомов сорта i), то для средней скорости диффузионного дрейфа получим выражение

$$v_i = -\frac{M_i}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}. \quad (18.6)$$

Тогда поток вещества в направлении x , т. е. число атомов, пересекающих в единицу времени единичную площадку, перпендикулярную оси x , равен

$$j_i = n_i v_i = -\frac{n_i M_i}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}, \quad (18.7)$$

где n_i представляет собой число атомов i в единице объема с общим числом атомов A , т. е. $n_i = c_i A$.

В неидеальных растворах химический потенциал μ_i может быть выражен через *коэффициенты активности* γ_i с помощью соотношения

$$\mu_i = g_{0i} + RT \ln(c_i \gamma_i), \quad (18.8)$$

где R — газовая постоянная, равная Nk ; k — постоянная Больцмана. В идеальных разбавленных растворах $\gamma_i = 1$. Поскольку молярный термодинамический потенциал g_{0i} чистого вещества i , конечно, не зависит от x , то

$$j_i = -n_i M_i \frac{RT}{N} \left\{ \frac{\partial \ln(c_i \gamma_i)}{\partial x} \right\} = -A M_i kT \left\{ 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right\} \frac{\partial c_i}{\partial x}. \quad (18.9)$$

Скорость изменения концентрации в данном элементе объема вокруг точки x в свою очередь пропорциональна градиенту потока вещества с обратным знаком

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = A \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial j_i}{\partial x} = A M_i kT \left\{ 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right\} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}. \quad (18.10)$$

Таким образом, мы снова получили термодинамическое уравнение диффузии

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \right), \quad (18.11)$$

где теперь

$$D_i = M_i kT \left\{ 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right\}. \quad (18.12)$$

В случае *самодиффузии* (например, перенос примесных радиоактивных атомов того же сорта, что и атомы основного вещества) γ не зависит от c . Тогда, как и в случае *идеальных растворов* ($\gamma=1$), коэффициент диффузии $D = MkT$ или $D_i = M_i kT$ соответственно. Мы получили известное соотношение Эйнштейна (24.13), связывающее коэффициент диффузии и подвижность.

Уравнения (18.11) и (18.12) можно прямо сопоставлять с феноменологическим уравнением (18.1).

Отметим, что вывод выражения (18.12), проделанный нами согласно Ле Клеру, справедлив лишь в предположении, что элементарный атомный процесс, к которому сводится механизм диффузии, заключается в ряде перемещений только *одного* атома. Во всех диффузионных механизмах, которые мы будем рассматривать в дальнейшем, это предположение оправдывается.

Из формулы (18.12) видно, что каждый сорт атомов в системе имеет свой собственный коэффициент диффузии. Таким образом, в принципе различные компоненты диффундируют с разными скоростями. Эта возможность реализуется, конечно, только если каждый атом мигрирует независимо от других (не по механизму взаимной перестановки); именно такая картина и наблюдается в действительности. Явления, связанные с неравенством коэффициентов диффузии, носят название *эффекта Киркендалла*.

Различие двух коэффициентов диффузии в бинарных сплавах проявляется только вследствие разницы в атомной подвижности M_i . Множитель в (18.12), стоящий в скобках, согласно уравнению Гиббса — Дюгема, одинаков для обеих компонент сплава¹⁾.

§ 2. Атомная теория диффузии

Существует несколько атомных механизмов диффузии в металлах (а также в большинстве кристаллов других типов). Сейчас нас интересуют только те механизмы, в которых играют определенную роль дефекты решетки; по этой причине мы не рассматриваем такие механизмы, как, например, непосредственный обмен местами соседних атомов (фиг. 111, а). Наиболее важным механизмом диффузии в кристаллах с участием дефектов является диффузия по вакантным узлам (вакансиям)²⁾.

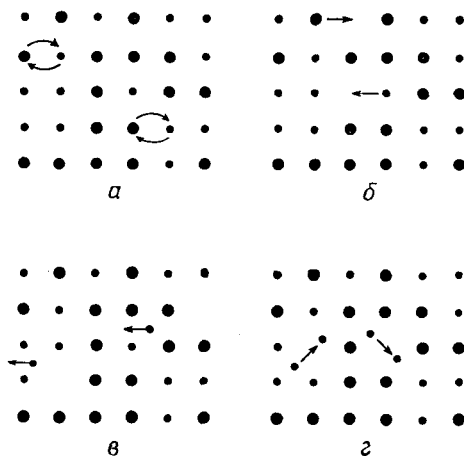
1. Диффузия по вакантным узлам

Если в кристаллической решетке имеется вакантный узел, то в него может перейти один из соседних атомов, находящийся в нормальном

¹⁾ См. книгу Пинеса [50*], в которой содержится изложение многочисленных и оригинальных работ автора по диффузии в металлах и сплавах. — *Прим. ред.*

²⁾ Впервые представление об участии вакансий в механизме диффузии ввел Френкель. Изложение статистической теории диффузии читатель найдет в его книгах [51*, 52*]. — *Прим. ред.*

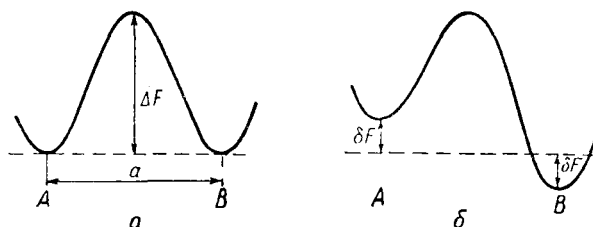
положении, оставив после себя новую вакансию. После этого другой атом (или тот же самый) в свою очередь может занять этот новый вакантный узел, в результате чего произойдет смещение вакансии в третье (или обратно в первое) положение. Если рассматривать простейший возможный случай — *самодиффузию*, когда присутствуют атомы только одного сорта,



Ф и г. 111. Четыре механизма диффузии в бинарных сплавах.

α — обмен местами; δ — по вакантным узлам; ϵ — по межузлиям; ζ — по межузлиям путем вытеснения.

то в результате описанного процесса через решетку будут мигрировать *вакансии* (фиг. 111, б). При наличии градиента концентрации, или, точнее, градиента химического потенциала, средний *дрейф* множества вакансий направлен таким образом, чтобы через достаточно большое время произошел результирующий перенос вещества, необходимый для выравнивания градиента химического потенциала.



Ф и г. 112. Кривые, иллюстрирующие вывод уравнения для атомного коэффициента диффузии.

Вероятность перехода атомов, и в особенности различие этих вероятностей для разных атомов (поскольку именно оно приводит к переносу вещества), зависит от концентрации вакансий, движущей силы диффузии (градиента химического потенциала) и от высоты барьера свободной энергии между двумя соседними положениями атома до и после перескока A и B соответственно (фиг. 112, а). Высота этого барьера зависит от типа кристалла, природы диффундирующего атома, механизма диффузии, межатомных сил и т. д. Энергия, необходимая для преодоления барьера, должна быть получена за счет тепловых колебаний. Это и является одной

из причин того, что для атомной диффузии требуется энергия активации. Другая причина заключается в том, что равновесная концентрация дефектов также зависит от температуры.

Пусть ΔF — высота потенциального барьера, который будем считать барьером свободной энергии. Тогда вероятность перехода из A в B с достаточно хорошим приближением получается, как известно, с помощью теории скоростей реакции [17]. Среднее число переходов в 1 сек (при рассмотрении ансамбля процессов $A \rightleftharpoons B$) равно

$$n = \alpha \nu_0 \exp \left(-\frac{\Delta F}{kT} \right), \quad (18.13)$$

где α — численный множитель, зависящий от деталей геометрии диффузии, а ν_0 — средняя частота колебаний атомов, равная для большинства кристаллов по порядку величины 10^{13} сек⁻¹. Точный вывод формулы (18.13) связан с очень большими трудностями, требующими использования аппарата теории стохастических процессов, и поэтому справедливость (18.13) является еще предметом дискуссии. Для более полного знакомства с этим вопросом читателю следует обратиться к классической работе Крамерса [27]¹). Формула (18.13) потребуется при выводе выражения (18.17) для коэффициента самодиффузии.

Если имеется градиент химического потенциала диффундирующих частиц $\partial\mu/\partial x$ (для простоты предполагается, что диффузия одномерна; это ограничение не имеет существенного значения), то вероятность перехода (18.13) изменится. При этом градиент свободной энергии, т. е. движущая сила на атом, согласно (18.5), равен

$$-\frac{1}{N} \frac{\partial\mu}{\partial x},$$

и вместо картины, показанной на фиг. 112, а, получим схему фиг. 112, б. Теперь уже потенциальные энергии в положениях A и B не равны, а отличаются на величину $2\delta F$, где

$$\delta F = \frac{1}{N} \frac{\partial\mu}{\partial x} \frac{a}{2}, \quad (18.14)$$

причем a — расстояние между A и B , т. е. длина пути перехода. Величина $2\delta F$ определяет разницу в эффективных барьерах для перехода в двух направлениях. Среднее число переходов в 1 сек из A в B будет больше, чем из B в A , на величину

$$\Delta n = \alpha \nu_0 \left(e^{-\frac{\Delta F - \delta F}{kT}} - e^{-\frac{\Delta F + \delta F}{kT}} \right).$$

Обычно $\delta F \ll kT$, и тогда

$$\Delta n = \frac{\alpha \nu_0}{N kT} a \frac{\partial\mu}{\partial x} e^{-\Delta F/kT}. \quad (18.15)$$

Скорость дрейфа рассматриваемых атомов $v = a \Delta n$, и путем сравнения с формулой (18.6) можно определить подвижность атомов

$$M = \alpha \nu_0 \frac{a^2}{kT} e^{-\Delta F/kT}. \quad (18.16)$$

¹) В связи с этими вопросами обращаем внимание читателя на фундаментальное исследование Боголюбова [53*]. Укажем также на работу Винйарда [54*]. О зависимости между вероятностью диффузионного перехода атома и константами упругости, в частности характеристической температурой, см. [55*]. — Прим. ред.

Так как множитель

$$\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c}\right)$$

для самодиффузии равен единице, то для коэффициента самодиффузии из формулы (18.12) получается обычное выражение

$$D = \alpha v_0 a^2 e^{-\Delta F/kT}. \quad (18.17)$$

Коэффициент α необходимо рассмотреть более подробно. В нем прежде всего содержится геометрический фактор, который учитывает следующее обстоятельство. Атом может с равной вероятностью совершать переходы в m направлениях (например, в гранецентрированной кубической решетке $m=6$), при этом проекции его пути на заданное направление AB неодинаковы. Следовательно, α содержит множитель порядка $1/m$ (в случае диффузии по вакантным узлам в кубических решетках).

Кроме того, в случае рассматриваемого нами вакансионного механизма диффузии атом, находящийся в A , может перейти в положение B , лишь если узел B в решетке свободен (является вакантным). Вероятность этого определяется равновесной концентрацией вакансий в материале c_v , причем (см. гл. 2)

$$c_v = e^{-E_v/kT}, \quad (18.18)$$

где E_v — свободная энергия образования вакансии. Следовательно, α содержит также множитель $e^{-E_v/kT}$. В результате для коэффициента диффузии (в случае вакансионного механизма) получаем выражение

$$D = \frac{1}{m} v_0 a^2 e^{-\frac{E_v + \Delta F}{kT}}. \quad (18.19)$$

Свободные энергии E_v и ΔF часто содержат заметные энтропийные члены $-T\Delta S_v$ и $-T\Delta S$, которые приводят к тому, что в (18.19) можно выделить температурно независимый множитель. Обычно (18.19) пишут в форме

$$D = D_0 e^{-Q/kT}, \quad (18.20)$$

где Q — энергия активации самодиффузии — представляет собой сумму энергий образования и миграции вакансий, а множитель перед экспонентой равен

$$D_0 = \frac{1}{m} v_0 a^2 e^{(S_v + \Delta S)/k} \quad (18.21)$$

2. Диффузия по межузлиям

Известен и другой механизм диффузии, а именно *диффузия по межузлиям*. В этом случае атом, находящийся в межузлии (внедренный атом), мигрирует в решетке из одного межузельного положения в другое. Упомянутый атом может находиться в межузлии или по своей природе (твердые растворы внедрения, например углерод в α -железе) или может оказаться там в результате выхода его из узла с образованием вакансии (дефект Френкеля). В последнем случае после ряда перемещений атом может опять занять нормальное положение в решетке (фиг. 111, в).

Для перехода атома из одного межузлия в другое также, конечно, необходима свободная энергия активации, скажем $\Delta F'$, которая в неко-

торых случаях может сильно отличаться от энергии миграции путем замещения ΔF . Так, для благородных металлов $\Delta F'$ гораздо меньше, чем ΔF . Однако энергия образования межузельного атома в чистых металлах или растворах замещения всегда значительно больше энергии образования вакансии, и, следовательно, доля атомов, находящихся в межузлиях, весьма мала. В результате вклад диффузии, проходящей по такому механизму, будет невелик, несмотря на большую подвижность атомов. Путем расчетов, аналогичных проведенным в п. 1, можно показать, что энергия активации для диффузии межузельных атомов в сплавах замещения равна $\frac{1}{2}E_i + \Delta F'$, причем множитель $\frac{1}{2}$ появляется в случае, когда E_i обозначает общую энергию образования дефекта Френкеля. В сплавах типа внедрения E_i по определению равно нулю. Поэтому примерами систем, в которых диффузия проходит по межузлиям, и являются сплавы этого типа, содержащие компоненты, атомные радиусы которых отличаются друг от друга очень сильно (20% и более) (например, Pb—Au, Pb—Ag, Fe—C и сплавы, содержащие в качестве компоненты водород). Диффузия подобного рода наблюдается также в сплавах замещения Ge—Cu и Ge—Ni. Последнее вызвано, вероятно, тем, что в решетке германия условия для миграции межузельных атомов исключительно благоприятные (см. гл. 31).

Достоверных экспериментальных наблюдений самодиффузии путем перемещения атомов по межузлиям не существует.

3. Диффузия по межузлиям путем вытеснения

Одним из вариантов диффузии межузельных атомов является диффузия по межузлиям путем вытеснения, о которой уже упоминалось в гл. 14. При этом механизме атом, находящийся в межузлии, выталкивает соседний атом из его нормального положения в решетке в межузлие, а сам занимает освободившееся место (фиг. 111, з). В принципе энергия активации такого одновременного движения двух атомов, при котором общее число межузельных атомов не изменяется, может быть малой, и тогда этот механизм окажется гораздо более вероятным, чем описанный выше.

4. Гетеродиффузия, специальные механизмы

Все сказанное выше большей частью относилось к самодиффузии, т. е. к перемещению атомов в кристаллической решетке, содержащей атомы только того же самого сорта. Однако расчеты можно повторить без больших изменений также и для гетеродиффузии. При этом необходимо только правильно вычислять свободную энергию активации для миграции атомов и разумно использовать такие множители, как

$$1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c}.$$

Из формулы (18.12) ясно (см. также [30, 40, 41]), что коэффициент диффузии, измеренный при наличии градиента химического потенциала, как это делается в обычных опытах по гетеродиффузии, не обязательно равен коэффициенту, относящемуся к тому же составу, но измеренному, например, с помощью радиоактивных изотопов в отсутствие градиента концентрации. Только в последнем случае нет результирующего потока вакансий и изложенная выше теория остается в силе без изменений. Если же имеется результирующий поток вакансий (как, например, в упоминаемом ниже механизме Джонсона или в процессах диффузии, обсуждае-

мых в § 3 и 4), то величина D уже будет другой. Первое теоретическое исследование влияния неравновесной концентрации вакансий на диффузию принадлежит Фара и Баллуффи [14].

Существует интересный метод определения коэффициентов диффузии путем создания постоянного во времени градиента концентрации. Такое *стационарное состояние* может быть получено экспериментально, например при диффузии газа через тонкую стенку, когда давления на обеих сторонах стенки поддерживаются постоянными. Такой метод применялся и в случае диффузии в твердом состоянии, однако он, по-видимому, не дал новых результатов, которые не могли бы быть получены обычными методами.

Бардин и Херринг [2], а также Компан и Хавен [9]¹⁾ обратили внимание на осложнения, связанные с геометрией диффузии в кристалле. Они возникают вследствие того, что статистическая вероятность перехода атома в одном направлении зависит от того, где находился атом до предыдущего перехода. Так, атом имеет большую вероятность перейти «обратно». При описании макроскопического смещения (дрейфа) атомов в присутствии градиента концентрации это приводит к необходимости введения *корреляционного множителя* (по крайней мере в случае механизмов, связанных с *дефектами решетки*). Знание указанного множителя дает возможность судить об атомном механизме диффузии. В металлах определение его практически невозможно, однако оно вполне осуществимо в ионных кристаллах. В гл. 25 этот вопрос обсуждается более подробно.

Энергия активации диффузии, определяемая с точностью порядка 0,1 эв, обычно равна нескольким электронвольтам. Точность экспериментального определения D_0 гораздо меньше (до множителя порядка 10). Значения Q , вычисленные из теоретических соображений для различных механизмов, также не очень надежны. Поэтому на основании только коэффициента диффузии трудно судить о том, какой атомный механизм действует. Тем не менее путем сравнения дополнительных факторов установлено достаточно твердо, что почти во всех металлах диффузия замещения проходит за счет перемещения атомов по вакантным узлам. Диффузия путем непосредственного обмена местами вообще не происходит, а миграция по межузлиям (с вытеснением или без вытеснения) происходит только в специальных условиях, о которых уже упоминалось выше. В последнем случае для диффузии характерны относительно малое значение Q и большая величина D_0 .

Если между диффундирующими атомами и вакансиями существует притяжение, что возможно, например, в разбавленных твердых растворах, то диффузия при помощи вакансионного механизма может заметно увеличиться (*эффект Джонсона*). Это притяжение может быть обусловлено тем, что искажения решетки вокруг примесного атома частично компенсируются присутствием вакансии. При этом не только может увеличиться равновесная концентрация вакансий в материале, но и энергия миграции таких комплексов может оказаться меньше энергии миграции отдельных атомов. Подобный механизм с успехом привлекался [24, 48] для объяснения особенно большой величины коэффициента диффузии во многих сплавах замещения, в которых можно считать, что диффузия по межузлиям не происходит.

Наиболее прямым доказательством атомарной природы механизма диффузии в металлах является эффект Киркендолла, о котором будет идти речь в § 4. Математическая и термодинамическая стороны теории диф-

¹⁾ См. также [56*].— Прим. ред.

фузии в кристаллах превосходно изложены в кратких обзорах Ле Клера [29, 30] и Зейтца [41]. Более полное изложение можно найти в монографиях Бэррера [5], Йоста [25] и Зайта [37], причем последняя книга содержит в основном экспериментальные результаты. Новейшие данные собраны в обзоре Бирченколла [4]¹⁾.

§ 3. Влияние давления и температуры

Внешнее гидростатическое давление влияет на скорость диффузии. Можно формально ввести понятие *активационного объема* v_a элементарного процесса диффузии

$$v_a = -NkT \left(\frac{\partial F}{\partial p} \right)_T, \quad (18.22)$$

где F — свободная энергия активации диффузии, равная для вакансионного механизма, согласно (18.19), $E_v + \Delta F$; p — давление и N — число Авогадро. По своему физическому смыслу этот активационный объем должен рассматриваться как сумма молярного объема N дефектов решетки, принимающих участие в диффузии, и объема, отвечающего дополнительному расширению решетки, вызванному движением дефектов [4, 34]. Поэтому он должен быть положительным при вакансионном механизме и отрицательным в случае диффузии по межузлиям. Если в первом случае не происходит упругой релаксации вокруг вакансий или дополнительного сжатия при переходе через седловину, то v_a равняется молярному объему. Из опытов по зависимости коэффициентов диффузии от давления вытекает, что почти всегда в твердых телах (свинец, натрий, α -белый фосфор) активационный объем приблизительно равен половине молярного объема. Тичелар и др. [46] проверили этот вывод путем измерения релаксации напряжений в зависимости от температуры и давления. В жидкостях отношение указанных объемов составляет только несколько сотых. Отсюда следует, что в большинстве металлов вокруг вакантных узлов в решетке происходит значительная релаксация. Теоретическое рассмотрение этого интересного вопроса дано в работе Кейеса [26]²⁾.

Нахтриб [34] обнаружил, что при изменении давления имеется корреляция между изменениями коэффициента диффузии и температуры плавления. Эти изменения противоположны по знаку, так что коэффициент диффузии на линии солидуса (p — T)-диаграммы остается постоянным, как этого и следовало ожидать на основании классической теории скоростей Эйринга. Отсюда, естественно, следует³⁾, что в твердых телах, температура плавления которых уменьшается с увеличением давления, коэффициент диффузии с давлением также должен возрастать. Экспериментально это вывод еще не проверен.

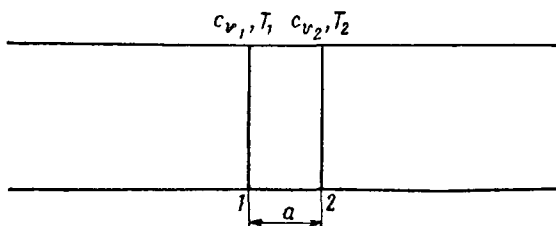
Шокли [43] отметил интересную принципиальную возможность экспериментального решения вопроса о том, происходит ли диффузия по межузлиям или по вакантным узлам. Позднее этот вопрос рассматривался подробнее Ле Клером [31] и Бринкманом [7], однако практическая реализация этой возможности сопряжена с трудностями. Суть дела в том, что

¹⁾ См. также недавно вышедшую монографию Герцрикена и Дехтияра [57*]. — *Прим. ред.*

²⁾ См. также работу Кейеса [58*]. Однако приводимое там соотношение $\Delta V = k\beta\Delta H$ для активационного объема ΔV (β — сжимаемость, ΔH — энтальпия активации, $k \approx 4$ — численный коэффициент) не всегда выполняется; см. [59*]. — *Прим. ред.*

³⁾ Meyer ing, неопубликованная работа.

одновременное существование градиентов температуры и концентрации приводит в результате к потоку вещества, различному для разных типов дефектов. Рассмотрим (фиг. 113) некоторое тело, в котором имеются градиенты как температуры dT/dx , так и концентрации вакансий dc_v/dx (опять ограничимся одномерным случаем). Две плоскости 1 и 2 в решетке, отстоящие друг от друга на межплоскостное расстояние a , имеют температуры T_1 и T_2 и концентрации вакансий c_{v1} и c_{v2} соответственно. Частота перехода вакансии из 1 в 2 равна $v_0 \exp(-\Delta F/kT_2)$, где ΔF — свободная



Фиг. 113. Схема, иллюстрирующая влияние температуры на диффузию.

энергия миграции вакансий. (В выражение входит T_2 , потому что эта температура относится к атомам на плоскости 2, которые и должны совершать переход.) В свою очередь частота перехода вакансий из 2 в 1 равна $v_0 \exp(-\Delta F/kT_1)$. Это приводит к потокам вакансий из 1 в 2:

$$j_{12} = c_{v1} v_0 e^{-\Delta F/kT_2}, \quad (18.23a)$$

и из 2 в 1:

$$j_{21} = c_{v2} v_0 e^{-\Delta F/kT_1}. \quad (18.23b)$$

Тогда результирующий поток из плоскости 1 в плоскость 2 равен

$$j = j_{12} - j_{21} = c_v v_0 a e^{-\Delta F/kT} \left\{ \frac{\Delta F}{kT^2} \frac{dT}{dx} - \frac{dc_v}{dx} \right\},$$

где c_v и T — средние значения для плоскостей 1 и 2. Знак минус в скобках обозначает, что температурный градиент того же знака, что и градиент вакансий, противодействует в некоторой степени потоку последних. При наличии градиента температуры наступает такое стационарное состояние, когда результирующий поток вакансий равен нулю. При этом в том же направлении, что и градиент температуры устанавливается градиент вакансий, равный по величине

$$\left(\frac{dc_v}{dx} \right)_{ст.} = \frac{\Delta F}{kT^2} \frac{dT}{dx}. \quad (18.24)$$

Однако если в материале имеется достаточное число источников вакансий и мест их стока (дислокаций), которые обеспечивают в любой момент времени и в любой точке равновесную концентрацию вакансий, то устанавливается постоянный поток вакансий

$$j_0 = \frac{v_0 a}{kT^2} (\Delta F - E_v) \exp \left[-\frac{\Delta F + E_v}{kT} \right] \frac{dT}{dx}. \quad (18.25)$$

Направление потока (в сторону более высокой или более низкой температур) определяется относительной величиной энергий образования и миграции вакансий.

Если вместо вакансий рассматривать межузельные атомы, то перед *обоими* членами в скобках выражения (18.23) должен стоять знак минус. Теперь уже градиент температуры *усиливает* поток межузельных атомов, и в установившемся состоянии образуется градиент этих атомов, *противоположный* по направлению температурному градиенту. При соблюдении условий равновесия во всех точках должен существовать установившийся поток межузельных атомов, направленный всегда в сторону *уменьшения* температуры.

Предсказанные эффекты никогда не наблюдались экспериментально [42]. По-видимому, кроме кинетического рассмотрения, приведенного выше, необходимо учитывать другой фактор, обусловленный необратимой природой явления, а именно величину энергии, *переносимой* при каждом переходе мигрирующего атома. В термодинамике необратимых процессов вместо (18.25) получается более общая формула, в которой свободная энергия миграции ΔF заменена свободной энергией ΔQ , являющейся упомянутой переносимой энергией. На первый взгляд может показаться, что обе эти энергии равны. Однако при более подробном рассмотрении оказывается, что ΔQ состоит из двух частей. Отметим, что, во-первых, не вся энергия ΔF , полученная мигрирующим атомом к моменту перехода, а только некоторая ее часть β переносится в следующее положение; это связано с тем, что часть энергии передается атомам решетки, окружающим седловую точку; во-вторых, определенная величина энергии передается решетке, когда мигрирующий атом «опускается» в вакантный узел. Эта энергия примерно равна E_v , и, следовательно,

$$\Delta Q = \beta \Delta F + E_v.$$

Если подставить последнее выражение в (18.25), то окажется, что j_0 пропорционально $\beta \Delta F$. Таким образом, если величина β очень мала, то наблюдаемое постоянство j_0 становится понятным¹⁾.

§ 4. Эффект Киркендолла

В сплавах различные компоненты диффундируют, вообще говоря, с неодинаковыми скоростями. Только когда диффузия происходит путем непосредственного обмена местами, эти скорости равны, но при преобладании механизма диффузии с участием дефектов этот вывод не всегда верен. Рассмотрим двухкомпонентный сплав АВ, в котором диффузия происходит по вакантным узлам. Может оказаться, что вследствие разницы в высотах соответствующих барьеров атомы одного сорта, скажем А, меняются местами с вакансиями легче, чем атомы другого сорта. Тогда средняя скорость дрейфа v_A атомов А при наличии градиента потенциала окажется больше, чем соответствующая скорость v_B . В процессе диффузии это приведет к *результатирующему переносу* вещества: одна часть образца вырастет за счет другой. В одномерном случае скорость, с которой плоскости решетки в зоне диффузии проходят мимо некоторой жестко закрепленной плоскости, равна

$$v = -(v_A - v_B), \quad (18.26)$$

где v_A и v_B (абсолютные величины) измеряются *относительно движущихся плоскостей решетки*. Скорость же переноса атомов А *относительно фикс-*

¹⁾ Статистический расчет влияния давления на коэффициент диффузии провели Жирфалько и Граймс [60*].— Прим. ред.

сированной координатной плоскости оказывается равной

$$v'_A = v_A + N_A v = N_B v_A + N_A v_B, \quad (18.27)$$

причем, конечно,

$$v'_B = v'_A. \quad (18.28)$$

Здесь N_A и N_B обозначают относительные концентрации атомов А и В. Вводя простые определения (причиной диффузии считаются градиенты концентрации)

$$v_A = -D_A \frac{\partial N_A}{\partial x} \text{ и } v_B = -D_B \frac{\partial N_B}{\partial x} \quad (18.29)$$

и учитывая, что

$$\frac{\partial N_A}{\partial x} = -\frac{\partial N_B}{\partial x},$$

получаем

$$\begin{aligned} v'_A &= -(N_A D_B + N_B D_A) \frac{\partial N_A}{\partial x}, \\ v'_B &= + (N_A D_B + N_B D_A) \frac{\partial N_B}{\partial x}. \end{aligned} \quad (18.30)$$

Величину $D = N_A D_B + N_B D_A$ называют коэффициентом *взаимодиффузии*. Явление результирующего переноса вещества, или перемещения плоскостей решетки в целом, получило название эффекта *Киркендолла*. Оно было открыто в 1947 г. Смигелскасом и Киркендоллом [44] в системе α -латунь — медь. Наблюдать этот эффект можно по смещению каких-либо *отметок*, например тонких проволок из инертного материала, или отпечатков, получаемых при измерении твердости. Наличие эффекта Киркендолла однозначно указывает на то, что в диффузии принимают участие дефекты. Экспериментально этот эффект наблюдался почти во всех подробно изученных однофазных бинарных сплавах с границей раздела кубической решеткой, во многих объемноцентрированных однофазных сплавах, а также в многофазных сплавах. Прямой обмен местами атомов в этих системах в значительной степени, по-видимому, не происходит [6].

Эффект Киркендолла обычно сопровождается образованием пор (пустот) и местным сужением образца вблизи границы раздела со стороны более быстро диффундирующей компоненты (фото 26). По другую сторону этой границы часто наблюдается небольшое «разбухание» материала. В некоторых системах пористость может быть особенно большой, например в образцах 50/50 Au—Ag. По мере протекания диффузии зона пористости перемещается так, что всегда находится в *области определенного состава*. Зона состоит из пор большего или меньшего размеров, которые образуются, по-видимому, при слиянии избыточных вакансий. Такие поры определенно не являются результатом скопления растворенных примесей газов, что было доказано опытами с материалами различной чистоты при нагревании их в разных атмосферах. Сравнение наблюдаемого результирующего потока вещества (по смещению отметок) с вычисленным теоретически на основании разницы в парциальных коэффициентах диффузии показало, что образование пор действительно может быть одним из путей, обеспечивающих в процессе диффузии необходимое изменение объема.

Для объяснения образования пор Бринкман [8] предложил количественную теорию, существенным элементом которой является предположение о наличии в зоне диффузии системы упругих напряжений вследствие

происходящих изменений объема. Хотя количество избыточных вакансий невелико и вероятность одновременной встречи нескольких вакансий, приводящей к образованию пустот, мала, они все же будут стремиться к слиянию в макроскопические поры, так как общая упругая энергия системы напряжений при этом убывает. Существует определенный критический размер, по достижении которого пустоты могут расти. В отсутствие напряжений этот размер довольно велик, однако при наличии последних он становится достаточно малым для того, чтобы зарождение пустот происходило с заметной скоростью. Присутствие в образце примесей и сеток дислокаций способствует этому процессу.

Другие структурные изменения, являющиеся следствием эффекта Киркендолла, были изучены подробно Ду и Баллуффи [12]. Они обнаружили, что в зоне диффузии пары медь — α -латунь зарождаются дислокации, которые в дальнейшем располагаются в виде субграниц. Одновременно в отдельных местах проходят (всегда совместно) рекристаллизация и двойникование. Все эти процессы протекают более заметно при низких температурах диффузии и объясняются наличием неравновесной концентрации вакансий, которую необходимо поддерживать для получения достаточной скорости диффузии двух компонент (см. ниже). Считается, что избыточные вакансии зарождаются на дислокациях, присутствующих в зоне диффузии, и приводят к переползанию последних. Именно *этот* процесс вызывает наблюдаемое перераспределение дислокаций, которое имеет некоторое сходство с образованием субграниц в результате отжига при высоких температурах (см. гл. 11).

Математическое описание эффекта Киркендолла сопряжено с трудностями, и поэтому мы рассмотрим его лишь в общих чертах, основываясь на вакансионном механизме. Если при одномерной диффузии в паре А—В вакансии обмениваются местами с атомами одного сорта, скажем А, легче, чем с атомами другого сорта, В, то атомы А диффундируют быстрее. При этом наблюдается эффект Киркендолла, и инертные отметки смещаются в направлении В. Однако, поскольку поток атомов А больше встречного потока атомов В, неизбежно возникнет поток вакансий навстречу атомам А. Рассмотрим полосу шириной Δx , перпендикулярную к направлению диффузии (фиг. 114). Число атомов А, покидающих эту полосу в единицу времени, пропорционально

$$\left(\frac{\partial j_A}{\partial x}\right) \Delta x,$$

а число атомов В, попадающих в нее, пропорционально

$$\left(\frac{\partial j_B}{\partial x}\right) \Delta x$$

Здесь j_A и j_B обозначают потоки атомов А и В соответственно. Тогда число вакансий, образующихся в полосе в единицу времени, равно

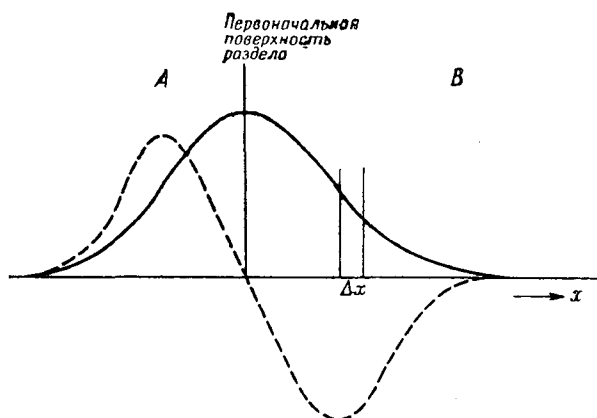
$$n_v = \frac{\partial}{\partial x} (j_A - j_B) \Delta x = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ (D_B \bar{c} - D_A) \frac{\partial c}{\partial x} \right\} \Delta x, \quad (18.31)$$

(Если n_v имеет отрицательный знак, то это означает, что вакансии не образуются, а поглощаются.) Таким образом, пористость является наибольшей в той области, где n_v максимальна, т. е. где $\partial^2 j_A / \partial x^2 = \partial^2 j_B / \partial x^2$.

На фиг. 114 показана (сплошной кривой) зависимость результирующего потока вещества $j_A - j_B$ от расстояния. Наклон этой кривой определяет локальную скорость образования вакансий, которая максимальна

там, где пунктирная кривая имеет максимум на стороне А, и минимальна в точке минимума этой кривой на стороне В. В результате возникает *градиент* концентрации вакансий, который в свою очередь вызывает диффузию вакансий в направлении, *противоположном* тому, которое обусловлено собственно эффектом Киркендолла. Упомянутая диффузия связана, конечно, с определенным потоком атомов. Именно этот поток и является причиной перемещения нейтральных отметок в образце.

Градиент концентрации вакансий имеет максимальную величину около первоначальной плоскости раздела А и В и равен нулю в упомянутых точках перегиба. Поэтому отметки, помещенные между этими точками, должны перемещаться навстречу быстро диффундирующей компоненте,



Ф и г. 114. Результирующий поток вещества $j_A - j_B$ (сплошная кривая) и его производная (пунктирная кривая) в опытах по диффузии.

Скорость образования избыточных вакансий пропорциональна величине $\partial(j_A - j_B)/\partial x$ и является максимальной в точке максимума пунктирной кривой (зона пористости).

что обычно и наблюдается в действительности. Однако *вне* интервала между точками перегиба градиент концентрации вакансий направлен в обратную сторону и помещенные там отметки будут перемещаться (конечно, гораздо медленнее) в направлении более быстро диффундирующей компоненты. Таким образом, направление перемещения плоскостей решетки изменяется в точках перегиба, как это и было впервые замечено Хейманом [22]. Как указал Болк [6], последний вывод основан на предположении, что D_A и D_B не зависят от концентрации и что скорость образования вакансий одинакова во всей зоне диффузии. В процессе диффузии кривая, описывающая результирующий поток вещества, постепенно становится более полой, точки перегиба раздвигаются и область «нормального перемещения отметок» расширяется. Зайт и др. [39] наблюдали «обращение» направления потока вещества за пределами точек перегиба в системе Au—Ag. Поскольку серебро диффундирует быстрее, чем золото, отметки перемещаются в сторону серебра внутри зоны диффузии и в сторону золота — вне ее. Явление, конечно, несколько усложняется из-за одновременного образования пор, которые приводят к добавочному изменению размеров диффузионного образца.

Большой интерес представляет вопрос о происхождении вакансий. Тепловая равновесная концентрация этих дефектов обычно слишком

мала, чтобы объяснить наблюдаемый поток вещества. Для этого в компоненте, диффундирующей более медленно, должны быть источники вакансий, а в более быстро диффундирующей компоненте — места их стока (поток вакансий направлен навстречу потоку вещества). Возможными местами зарождения и стока вакансий являются: поверхность, границы зерен и в особенности ступеньки на дислокациях не чисто винтового характера. Ввиду отсутствия какой-либо зависимости эффекта Киркендолла от размеров образца и величины зерна дислокационные источники являются, видимо, наиболее вероятными. При этом плотность дислокаций в материале должна обеспечивать достаточно большую скорость зарождения вакансий, необходимую для объяснения наблюдаемого результирующего потока вещества, который обычно равен примерно 10^{17} атом/см²·сек. При ширине зоны диффузии порядка 1 мм это приводит к необходимости образования 10^{18} вакансий в 1 см³ в 1 сек. Пусть плотность дислокаций равна 10^8 см⁻². Тогда в 1 см³ на дислокационных линиях имеется 10^{15} местоположений атомов. Если 1% из них являются ступеньками, то каждая ступенька должна порождать 10^5 вакансий в 1 сек. Приняв энергию образования вакансий равной 1 эв, мы действительно получим, что при тепловом равновесии частота образования и исчезновения вакансий на ступеньках при температуре 500°С составляет около 10^7 сек⁻¹. Таким образом, число ступенек и их «производительность» являются вполне достаточными для объяснения зарождения необходимого числа вакансий в процессе диффузии.

Существование эффекта Киркендолла, пористости, а, возможно, также упругих и пластических деформаций и т. д. приводит к тому, что простая кинетическая теория гетеродиффузии, изложенная в § 2, становится неприменимой. Теряет силу также термодинамическая теория § 1, так как концентрация вакансий является уже неравновесной и скорость переноса каждой компоненты в этом случае зависит не только от её собственного химического потенциала, но также от концентрации вакансий и т. д.

Решение этой задачи может быть получено с помощью методов термодинамики необратимых процессов [30].

§ 5. Диффузия по границам зерен

1. Диффузионная проницаемость границ

Линейные дефекты (например, дислокации) и двумерные дефекты (например, границы зерен) можно рассматривать как протяженные области повышенной искаженности решетки. Следовательно, весьма вероятно, что они будут представлять собой особенно благоприятные пути для диффузии. И действительно, известно много случаев увеличения скорости диффузии при наличии границ зерен. В табл. 25, взятой из работы [28], приведены результаты некоторых опытов по самодиффузии вдоль границ зерен. Приведены значения энергии активации Q и множителя D_0 перед экспонентой, определение которого будет дано ниже.

Оказывается, что энергия активации диффузии по границам зерен примерно в два раза меньше энергии активации для объемной диффузии. Поэтому в опытах, проводимых при низких температурах, диффузия по границам зерен становится особенно заметной, и она вполне может быть отделена от диффузии по объему.

Таблица 25

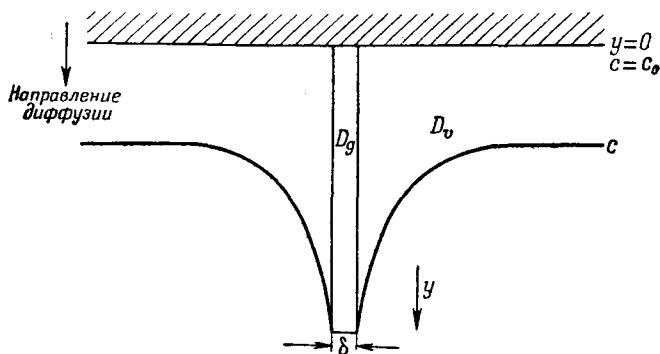
Энергии активации и коэффициенты самодиффузии по объему и вдоль границ зерен*

Металл	Объемная самодиффузия		Самодиффузия по границам зерен	
	D_0 , см ² ·сек ⁻¹	Q , эв	D_0 , см ² ·сек ⁻¹	Q , эв
Серебро	0,895	2,0	0,03	0,88
Никель		2,6—2,8		0,4—0,7
Свинец	6,56	1,21	0,81	0,68
Цинк	с 0,43 ⊥ с 0,48	с 0,95 ⊥ с 1,06	0,22	0,62

* При расчетах принималось, что ширина границы δ равна 10^{-8} см. — Прим. ред.

Лакомб [28] дал обзор экспериментальных и теоретических работ, посвященных диффузии по границам зерен. Ниже мы отметим лишь наиболее важные стороны этого явления.

Приближенная феноменологическая теория диффузии по границам зерен была развита Фишером [15]. Уиппл и др. провели более строгие



Ф и г. 115. Математическая модель диффузии по границе зерна (Фишер [15]).

c — кривая равных концентраций; δ — ширина границы; D_g — коэффициент диффузии по границе зерна; D_v — коэффициент объемной диффузии. Направление z перпендикулярно к плоскости фигуры; направление x — горизонтально.

математические расчеты, однако они не получили сильно отличающихся по физическому смыслу результатов¹⁾. Фишер рассматривал границу зерна как вставленную в основной материал пластинку, имеющую постоян-

¹⁾ Левин и Мак-Каллум [61*] провели анализ решения уравнения диффузии в рассматриваемой задаче. Решение Фишера получается при большом количестве упрощающих предположений (см. ниже), решение Уиппла [62*] более общее и в пределе больших значений глубины проникновения y дает зависимость концентрации $c(y)$ вида $\ln c(y) \sim -y^{4/3}$. Однако эта область y не пригодна для сравнения теории с опытом, ибо c слишком мала и не измеряется достаточно точно. Численное интегрирование уравнения диффузии в промежуточной области y , представляющей практический интерес, дает результат, хорошо описываемый формулой $\ln c \sim y^{6/5}$ и приближающейся к (18.37) $\ln c \sim y$. Учет конечной ширины переходной зоны между границей и объемом в рамках микроскопической модели провели Клоцман и Орлов [63*]. — Прим. ред.

ную ширину δ (фиг. 115) и бесконечную протяженность в положительной полуплоскости yz ; коэффициент диффузии D_g внутри пластинки предполагался гораздо большим, чем коэффициент диффузии основного материала D_v , заполняющего полупространство $y > 0$. Считалось также, что оба коэффициента диффузии не зависят от концентрации, которая, кроме того, предполагалась постоянной в горизонтальном направлении внутри границы. Диффузия атомов из плоскости $y=0$ в материал, как всегда, подчиняется закону Фика (18.1), причем граничные условия при этом довольно сложные. Однако если первоначальная концентрация c_0 в плоскости $y=0$ остается во времени постоянной и диффузии из границы в основной материал не происходит, то процессы диффузии по объему и по границе можно рассматривать независимо, сводя задачу к одномерному случаю. При этом получаются следующие выражения:

$$c_v(y) = c_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{y}{2\sqrt{D_v t}} \right), \quad (18.32)$$

для границы

$$c_g(y) = c_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{y}{2\sqrt{D_g t}} \right), \quad (18.33)$$

где

$$\operatorname{erfc} x = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt. \quad (18.34)$$

В действительности же всегда происходит диффузия из границы в основной материал. Фишер учел этот эффект, считая, что диффузия в направлении x происходит при граничных условиях, определяемых выражением (18.33). (Это предположение справедливо, если диффузия по границам зерен происходит гораздо быстрее, чем по объему.) В результате он получил следующее выражение для прироста концентрации вследствие диффузии из границ в основной материал:

$$c'_v = c_0 \exp \left\{ - \left(\frac{4}{\pi} \frac{D_v}{t} \right)^{1/4} \frac{y}{\sqrt{D_g \delta}} \right\} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_v t}} \right) \quad (18.35)$$

На расстояниях x , не очень далеких от границы, эта концентрация обычно гораздо больше, чем (18.32). Таким образом, большая часть вещества сначала переносится по границам зерен, а потом уже из этих границ распространяется внутрь основного материала. Следовательно, общее количество вещества, продиффундировавшего за время t с поверхности в узкую параллельную ей область шириной Δy , находящуюся на расстоянии y , определяется равенством

$$A_{v,g} = nR^2 \Delta y c_v + 2nR \Delta y \int_{-\infty}^{+\infty} c'_v dx. \quad (18.36)$$

Считается, что на каждом квадратном сантиметре поверхности находится n зерен в среднем площадью R^2 , причем границы их почти перпендикулярны к поверхности. (Материал, заключенный в объеме самих границ, в расчет не принимается.) Если пренебречь первым членом (объемной диффузией с поверхности), то после интегрирования получим

$$A_{v,g} = 4,5nR \Delta y c_0 \sqrt{D_v t} \exp \left\{ - \left(\frac{4D_v}{\pi t} \right)^{1/4} \frac{y}{(D_g \delta)^{1/2}} \right\}. \quad (18.37)$$

При отсутствии диффузии по границам зерен выражение (18.36) приобретает вид

$$A_{v, v} = nR^2 \Delta y c_v = nR^2 \Delta y c_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{y}{2 \sqrt{D_v t}} \right). \quad (18.38)$$

Формулы (18.37) и (18.38) можно непосредственно использовать для интерпретации экспериментальных результатов. Оказалось, что в действительности диффузия по границам зерен заметна лишь, когда $D_g/D_v \geq 10^5$ и размеры зерен относительно невелики ($R \leq 10^{-3}$ см, когда $D_g/D_v = 10^5$, и $R \leq 0,2$ см, когда $D_g/D_v = 10^6$). В менее благоприятных случаях диффузия по границам зерен не дает значительного вклада в общую диффузию при практически приемлемых временах и температурах. Поэтому не удивительно, что диффузия по границам зерен может быть обнаружена лишь при очень тщательных опытах, и то при относительно низких температурах, когда диффузия замедлена.

Способ получения экспериментальных результатов, приведенных в табл. 25, можно продемонстрировать на следующем примере. Гоффман и Тернбалл [23] установили, что коэффициент самодиффузии в монокристаллах серебра равен

$$D = 0,895 \exp \left\{ - \frac{2,0 (\text{эв})}{kT} \right\} \text{ см}^2/\text{сек},$$

тогда как при низких температурах диффузионная проницаемость поликристалла может быть описана следующим эффективным коэффициентом диффузии:

$$\bar{D}_v = 2,3 \cdot 10^{-5} \exp \left\{ - \frac{1,15 (\text{эв})}{kT} \right\} \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Это расхождение авторы отнесли за счет диффузии по границам зерен в поликристалле, коэффициент которой в результате анализа по Фишеру оказывается равным¹⁾

$$D_g = 0,03 \exp \left\{ - \frac{0,88 (\text{эв})}{kT} \right\} \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Другие данные в табл. 25 получены подобным же способом.

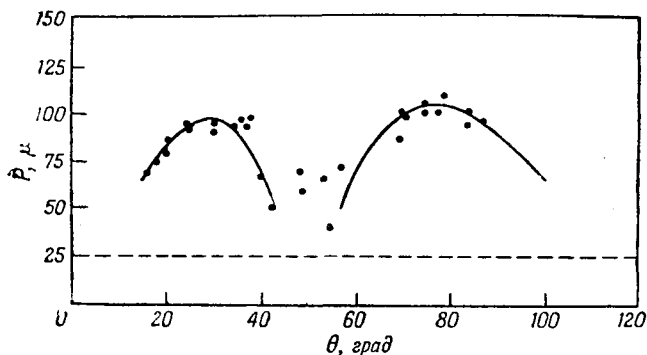
2. Влияние ориентации границы

Многие авторы, в том числе Ахтер и Смолуховский [1], изучали влияние ориентации границы зерен и различия в ориентации (разориентации) соседних зерен на коэффициент диффузии по межзеренным границам. Они исследовали также возможную анизотропию диффузии по границам зерен. Экспериментально изучалось проникновение серебра по границам зерен поликристаллических образцов меди, состоящих из «столбчатых» кристаллов, ориентированных перпендикулярно к поверхности образца. Все зерна имели общую ориентацию одной из осей куба, параллельной плоскостям границ, а другие оси куба в соседних зернах благодаря повороту образовывали между собой углы θ . Оказалось, что глубина проникновения является максимальной при угле 45° и имеет неглубокий минимум при 53° ; при углах, меньших 20° и больших 70° , увеличения скорости диффузии

¹⁾ Предполагалось, что ширина границы δ равна $5 \cdot 10^{-8}$ см и не зависит от температуры. — Прим. ред.

по границам не наблюдалось. Аналогичные результаты (наличие максимума и минимума) были получены в случае проникновения радиоактивного железа в кремнистое железо (4% Si) [20] (фиг. 116).

Кулинг и Смолуховский [10] обнаружили, что скорость самодиффузии серебра по наклонным границам зерен (см. ниже), имеющим общее направление $\langle 100 \rangle$, заметно больше *вдоль* этого направления, чем *перпендикулярно* к нему. Глубина проникновения различается примерно в 2—5 раз. Степень анизотропии зависела от разориентации зерен: наиболее резко она выражена при разориентации меньше 20° (или больше 70°) и равна нулю при разориентации 45° . Оккерсе и др. [36] подробно изучали анизотропию самодиффузии свинца по различным границам зерен. Их результаты, так же как и приведенные выше, могут быть объяснены на основе *дислокационной модели* границ зерен. В гл. 19 эта модель рассматривается подробно. Здесь же мы только остановимся на простейшем типе границы зерен — наклонной границе, — когда два зерна просто повернуты относительно друг друга вокруг общего кристаллографического направления (см. фиг. 118). Такую границу можно рассматривать как стенку равноотстоящих краевых дислокаций, параллельных оси поворота. Подобное



Ф и г. 116. Глубина проникновения радиоактивного железа по границе между бикристаллами Si — Fe с общей плоскостью (011) в зависимости от угла их разориентации θ (между двумя направлениями куба) (Хейнес и Смолуховский [20]).

расположение дислокаций уже встречалось при обсуждении полигонизации. Угол разориентации наклонной границы θ и расстояние между дислокациями *вдоль* границы d связаны между собой соотношением

$$2 \sin \frac{\theta}{2} = \frac{b}{d} \quad (18.39)$$

где b — вектор Бюргерса дислокаций. Эта дислокационная модель теряет смысл, когда d становится меньше b , так как при этом невозможно различить отдельные дислокации. В данном случае границу следует рассматривать как поверхность, на которой чередуются участки «хорошего» и «плохого» материала (см. гл. 19).

Когда плоскость границы занимает кристаллографически симметричное положение относительно соседних зерен, она может быть представлена как особенно простой ряд дислокаций с весьма небольшими деформациями решетки в промежутках между дислокациями. Поскольку локальные искажения в таких границах с определенными углами разориентации малы,

следует ожидать, что проникновение вещества по ним будет слабое. Это действительно имеет место для 53-градусной границы в серебре, о чем уже упоминалось выше.

Анизотропия диффузии по границам зерен, найденная Оккерсе и др. в свинце и Кулингом и Смолуховским в серебре, может быть легко объяснена с помощью дислокационной модели, так как очевидно, что диффузия вдоль дислокационных линий («трубок») может проходить более легко, чем миграция атомов перпендикулярно к дислокациям. Все известные до сих пор наблюдения подтверждают этот вывод: в направлении, перпендикулярном к дислокациям в простой наклонной границе, предпочтительной диффузии по границам зерен вообще не наблюдается, вдоль же направления дислокаций проникновение оказывается максимальным.

Наглядной проверкой влияния дислокаций, составляющих границы зерен, на коэффициент диффузии являются результаты изучения предпочтительного проникновения вещества по *малоугольным* границам, для которых применение дислокационной модели оправдано лучше всего и могут быть сделаны даже количественные расчеты. Упомянутые выше результаты Смолуховского и Ахтера привели к заключению, что в меди и кремнии железные границы с разориентацией менее 20° вообще не обладают повышенной диффузионной проницаемостью. Однако этот результат был обусловлен, видимо, недостаточной точностью экспериментов. Позднее более тщательные измерения, особенно опыты Юкавы и Синнотта [49] по проникновению радиоактивного никеля по границам в ориентированных бикристаллах меди, а также Гоффмана и Тернбалла [23] по самодиффузии серебра, показали, что даже при очень малых углах разориентации проникновение по границам зерен больше, чем диффузия в объеме. Относительно точной зависимости коэффициента диффузии от разориентации зерен мнения различных исследователей расходятся. Тернбалл и Гоффман полагают, что диффузия вдоль направления дислокаций в симметричной наклонной границе может быть описана с помощью «дислокационного коэффициента диффузии» D_d в тонких цилиндрах радиуса l вокруг каждой дислокации и коэффициента диффузии D'_g , относящегося к материалу между цилиндрами дислокаций (но расположенного, конечно, внутри границы зерна шириной δ). Кроме того, они не считают величину δ постоянной, как это делает Фишер, а принимают ее равной $l^2/d \approx l^2 \sin \theta / b$, где d — расстояние между дислокациями. Если принять $D_d \gg D'_g \gg D_v$, то оказывается, что эффективное проникновение по границам зерен при малых углах θ в этой довольно искусственной модели практически целиком определяется произведением $D_d \delta$, т. е. оно пропорционально $\sin \theta$. Упомянутые авторы смогли объяснить свои результаты количественно, считая, что

$$D_d = 0,14 \exp \left\{ -\frac{0,86 \text{ (эв)}}{kT} \right\} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Эта энергия активации довольно хорошо совпадает с энергией активации диффузии по границам зерен *средней* ориентации, равной 0,87 эв.

С другой стороны, Юкава и Синнотт обнаружили определенную зависимость коэффициента диффузии по границам зерен от кристаллографической ориентации зерен по обеим сторонам самой границы. Так, в меди глубина проникновения оказывается наибольшей по границам, параллельным направлению $\langle 100 \rangle$. С помощью модели Фишера авторы не смогли объяснить свои результаты о диффузии по малоугольным границам.

§ 6. Ускорение диффузии за счет неравновесных точечных дефектов и вдоль отдельных дислокаций

Данные о диффузии по малоугольным границам, видимо, свидетельствуют о преимущественной диффузии вдоль дислокационных линий в металлах. Однако прямых количественных доказательств такой «диффузии по дислокационным трубкам» в настоящее время нет. Дело в том, что количество вещества, которое может быть перенесено по дислокациям, очень мало (хотя скорость и повышенная), особенно если плотность дислокаций невелика. Поэтому экспериментальная проверка диффузии по дислокациям очень трудна. Тем не менее перенос вещества вдоль дислокаций может быть зарегистрирован, если вещество в результате диффузии будет скапливаться где-либо в течение длительного периода времени. Хендриксон и Махлин [21] пытались получить такое скопление на свободной поверхности. Они подвергали полигонизации предварительно изогнутую тонкую пластину серебра. В результате такой обработки в образце образовывалось известное число более или менее параллельных дислокаций, расположенных примерно перпендикулярно к плоскости пластинки. После нанесения на одну сторону пластинки радиоактивного серебра пластинка нагревалась и выдерживалась в течение некоторого времени. Температура нагрева и время выбирались такими, чтобы объемная диффузия была незначительной, но можно было бы ожидать заметного переноса вещества по дислокационным трубкам. Предполагалось, что продиффундировавшее таким образом вещество будет скапливаться на противоположной стороне пластинки вследствие растекания по поверхности, что приведет в свою очередь к повышению радиоактивности этой стороны. Это действительно наблюдалось на опыте. Более того, при удалении со стороны пластинки, на которой должно накапливаться радиоактивное серебро, тонкого поверхностного слоя ее радиоактивность опять значительно снижалась. Это говорит о том, что вещество действительно скапливалось только на поверхности и что оно достигало ее не путем объемной диффузии. Правда, вещество могло попасть на противоположную сторону и посредством миграции по поверхности вокруг пластинки. В настоящее время еще невозможно выразить результаты в количественной форме или определить эффективное поперечное сечение дислокационных трубок. Все еще отсутствуют решающие эксперименты, устанавливающие само наличие или отсутствие диффузии по дислокациям. Имеются лишь косвенные данные о существовании эффекта, которые, однако, также не однозначны.

Многие результаты наблюдений скорости образования выделений и кинетики фазовых превращений в сплавах могут быть объяснены лишь с помощью предположений, что коэффициент диффузии в этих случаях во много раз больше (до 10^7 раз) коэффициента обычной объемной диффузии. Наиболее показательным в этом отношении является образование так называемых зон Гинье — Престона (см. гл. 21, § 3, п. 3) в закаленных сплавах алюминия с несколькими процентами меди, серебра или цинка в процессе их выдержки (старения) при относительно низкой температуре порядка 100°C . В сплавах Al—Cu при температурах между 50 и 150°C образуются пластинкообразные, обогащенные медью когерентные выделения, имеющие толщину несколько межатомных расстояний и ширину порядка 50 межатомных расстояний. Действительная скорость образования зон Гинье — Престона более чем в 10^7 раз превышает вычисленную

на основании коэффициента диффузии меди в алюминии, исходя из обычной теории выделения фаз. В противоположность этому скорость обычного выделения фазы $\text{CuAl}_2(\theta)$, которое происходит при нагревании до более высоких температур, определяется коэффициентом объемной диффузии. Подобное же расхождение в скоростях образования выделений найдено в сплавах алюминия с серебром. Тернбалл и Гоффман [47] полагали, что оно может быть обусловлено ускоренной диффузией атомов меди вдоль дислокационных трубок, оканчивающихся на зонах. Но даже в этом случае для объяснения наблюдаемых необычных скоростей образования выделений требуются чрезвычайно большие плотности дислокаций. Поэтому пришлось предположить, что дислокации подвижны. Перемещаясь в своих плоскостях скольжения, они захватывают находящиеся там атомы меди и переносят их к зонам Гинье — Престона. Гинье [19], Граф [18] и другие критиковали такую модель за ее искусственность и привели ряд возражений¹⁾. Они обнаружили, что скорость образования зон Гинье — Престона в Ag—Al и других сплавах зависит от температуры закалки, причем она максимальна после закалки от 460°C . После выдержки закаленного металла в течение длительного времени при 200°C скорость образования выделений становится практически незаметной. Авторы объясняют это явление не с помощью дислокаций, а тем, что в результате закалки образуется избыточное число вакансий, которые также ускоряют диффузию. Закалка от очень высоких температур приводит к меньшему числу вакансий вследствие их коагуляции, а при отжиге избыточные вакансии диффундируют из металла. Полученные в результате закалки вакансии частично связаны с атомами легирующей компоненты в сплаве, что приводит к чрезвычайной подвижности последних (эффект Джонсона; см. стр. 339). Эти вакансии могут также взаимодействовать с винтовыми дислокациями, превращая их в гелликоидальные, которые дают зародыши для образования зон [45].

Графу удалось показать, что пластическая деформация сразу после закалки увеличивает скорость образования нормальной θ -фазы. Этот факт согласуется с идеей о том, что диффузия может ускоряться не только дислокациями, но также и за счет вакансий (или в некоторых случаях межузельных атомов), как это следует из общей теории, изложенной в § 2. Согласно этой теории, присутствие вакансий изменяет коэффициент α . Различие в воздействии дислокаций и вакансий заключается в том, что первые влияют на диффузию, проходящую на большие расстояния, в то время как последние ускоряют процессы диффузии на малые расстояния, причем часто вакансии, содействовавшие элементарному диффузионному переходу, сами при этом исчезают. Влияние вакансий наиболее заметно, конечно, в сплавах, содержащих избыточное число дефектов. Поэтому для обнаружения их влияния в металлах диффузию и фазовые превращения следует изучать в пластически деформированных, закаленных или облуженных сплавах (см. гл. 14 и 15). Однако в указанных экспериментах часто бывает трудно разделить эффекты увеличения коэффициента диффузии и возрастания скорости зарождения. К последнему явлению мы вернемся еще в гл. 21.

Большой интерес представляют опыты по измерению скорости самодиффузии в процессе пластического деформирования. На серебре такие эксперименты проводились рядом исследователей [11, 33], однако полученные результаты оказались противоречивыми. Дэрби и др. [11] нашли,

¹⁾ Большие скорости образования и рассасывания зон Гинье — Престона в сплаве $\text{Al—4\% Cu}$ наблюдали также Ракин и Буйнов [64*]. — *Прим. ред.*

что коэффициент диффузии в растягиваемом или сжимаемом образце серебра при 800°C увеличивается не более чем в два раза. Ли и Маддин [33], которые использовали деформацию кручения и провели более полный анализ, обнаружили увеличение скорости диффузии не менее чем в 100 раз, причем оно было пропорционально скорости деформирования, т. е. мгновенной концентрации вакансий¹⁾.

Очень удобными для изучения влияния избыточных вакансий на диффузию являются исследования скорости упорядочения в сплавах с дальним порядком. Так, Дагдейл [13] исследовал влияние облучения на упорядочение частично разупорядоченного сплава Cu_3Au . Он нашел, что степень порядка заметно увеличивается при температуре выше 100°C , когда вакансии становятся подвижными: каждая вакансия, созданная при облучении, может способствовать упорядочению по крайней мере 10^5 атомов сплава. Степень упорядочения обычно определяется экспериментально по величине электросопротивления. Было обнаружено, что изменения порядка, полученные в результате деформации, исчезают при отжиге быстрее в облученных нейтронами образцах, чем в необлученных. Это еще раз говорит о том, что диффузия на малые расстояния ускоряется за счет образования вакансий. Кроме указанных работ, имеются и другие экспериментальные доказательства влияния избыточных вакансий на диффузию.

Одним из методов, позволяющих изучать это явление, может, очевидно, являться также закалка. Правда, часто оказывается, что избыточные вакансии быстро исчезают при температуре, необходимой для проведения опытов по диффузии. Однако существует метод, с помощью которого можно измерять коэффициенты диффузии при очень низких температурах, а именно метод внутреннего трения (см. гл. 17). Новик и др. [35] провели серию опытов на сплавах (например, Ag-Zn), посвященную изучению внутреннего трения при малых частотах; им удалось показать, что закалка действительно заметно увеличивает коэффициенты диффузии обеих компонент. Эти наблюдения использовались также для подтверждения того факта, что диффузия действительно происходит с помощью вакансий. Однако количественные интерпретации релаксационных явлений на основе концентрации дефектов и т. д. весьма ненадежны.

Ярким примером объяснения ускоренной диффузии является «диссоциативная» диффузия меди и никеля в германии, содержащем дислокации. Подробное изложение этого вопроса дано в гл. 31.

В Ge и Si, имеющих решетку типа алмаза, медь диффундирует чрезвычайно быстро, по крайней мере если имеется достаточное число дислокаций. В «бездислокационном» германии коэффициент диффузии меди «нормальный», т. е. очень малый. На первый взгляд может показаться, что здесь явно имеет место случай ускорения диффузии за счет дислокаций, тем более что вдоль дислокаций быстро образуются выделения меди. Однако расчеты показывают, что перенос большого количества вещества по дислокациям невозможен. По мнению Франка и Тернбалла [16], причина влияния дислокаций заключается скорее в том, что они играют роль источников вакансий, которые быстро заполняются мигрирующими межузельными атомами меди. В результате атомы меди становятся атомами замещения и, следовательно, могут образовывать выделения Cu , Cu_3Ge и другие фазы. Вдали от дислокационных линий имеющиеся вакантные узлы довольно быстро заполняются межузельными атомами меди. Поэтому

¹⁾ Обращаем внимание читателя на обзор Ромашкина по этому вопросу [65*].—
Прим. ред.

образование выделений меди в больших масштабах оказывается невозможным, а имеются лишь малые концентрации межузельных атомов. В то же время в непосредственной близости от дислокаций возможно непрерывное возникновение вакансий (см. гл. 31, § 2).

До некоторой степени аналогичный процесс образования выделений наблюдался в меди, облученной α -частицами [31¹]. α -частицы проникают в тонкий слой металла, находящийся на определенной глубине, и превращаются там в атомы гелия, которые практически нерастворимы в меди. Однако они не могут образовывать выделения (в форме скоплений газа), так как установление равновесия вакансий даже при нагревании до 800° С происходит слишком медленно, чтобы обеспечить необходимую диффузионную подвижность и пустоты для атомов гелия. Тем не менее нагревание приводит к явно выраженному образованию пузырьков газа возле границ зерен, пересекающих гелиевый слой. Очевидно, эти границы, подобно дислокациям в предыдущем примере, могут быстро поставлять достаточное число новых вакансий, необходимое для поддержания равновесия и компенсации потерь вакансий за счет замещения их атомами гелия. Вновь появившиеся вакансии могут в свою очередь способствовать образованию выделений атомов гелия. Таким образом, границы зерен выступают не в качестве путей для диффузии, а лишь как *источники* вакансий. Подобного влияния отдельных дислокаций в этом случае замечено не было.

Вопросы, связанные с зарождением и образованием выделений, будут рассмотрены в гл. 24.

¹) См. также [66*].— *Прим. ред.*

ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН

Изучением границ зерен на основе учета элементарных дефектов решетки занимается целый ряд исследователей (Франк, Шокли, Рид, Амелинкс). Прекрасное описание структуры и физических свойств границ зерен можно найти в обзоре Амелинкса и Декейзера [2] и в книге Мак-Лина [24]¹⁾. Кроме того, ряд вопросов, связанных с границами зерен, обсуждается в других главах настоящей книги. Поэтому здесь мы рассмотрим этот вопрос очень кратко.

§ 1. Геометрия границ зерен

Наличие *границ зерен* в поликристаллах влияет на многие свойства последних. Примеры такого влияния нами уже рассматривались: ползучесть (гл. 12), диффузия (гл. 18), внутреннее трение (гл. 17). Теперь мы рассмотрим эти *двумерные* дефекты решетки более подробно.

Граница зерна представляет собой переходную область между двумя соседними зернами, имеющими различную ориентацию в пространстве. Для полного определения характера и ориентации границы зерна требуется *пять* параметров. Три из них задают ориентацию второго кристалла относительно системы координат, связанной с первым кристаллом, а остальные два определяют ориентацию плоскости границы в этой системе.

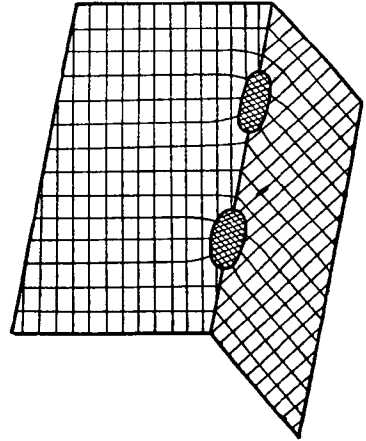
Для описания атомной структуры межзеренных границ используются две модели²⁾. Одна из них (предложенная Моттом [25]) уже упоминалась. Согласно этой модели, переходная область между двумя кристаллами состоит из «островков» материала с хорошим сопряжением решеток, разделенных областями с плохим сопряжением. Этот переходный слой должен возможно ближе соответствовать кристаллографической структуре материала. Однако область хорошего сопряжения не может быть, конечно, безграничной, так как искажения становятся при этом слишком большими. Поэтому в зоне границы существуют узкие области, в которых

¹⁾ См. также обзоры Миускова [38*] и Холлендера [39*].— *Прим. ред.*

²⁾ Недавно предложено еще несколько дислокационных моделей границ с большим углом разориентации. Холлендер [40*] и Ли [41*] учитывают искажения ядра дислокации близко расположенными соседними дислокациями. Орлов и Шварте [42*] рассматривают границу, состоящую из нескольких параллельных дислокационных стенок.— *Прим. ред.*

вообще нет кристаллографической симметрии. Эти островки с плохим сопряжением решеток (вытянутые в плоскости границы) сменяются областями с хорошим сопряжением (фиг. 117). Островки встречаются тем чаще, чем больше разориентация. При очень больших разориентациях (превышающих приблизительно 50°) всю границу можно рассматривать как неупорядоченную зону, в которой состояние материала сравнимо с жидким состоянием [31]. Для количественных расчетов эта модель, конечно, мало пригодна. Более подходящей в этом отношении является *дислокационная модель* границ зерен, предложенная Дж. Бюргерсом и В. Бюргерсом [8, 9] и Брэггом [6]. Она представляет собой в некотором смысле особый случай модели «островков», в которой роль областей с плохим сопряжением выполняют группы дислокаций в плоскости границы. На первый взгляд может показаться, что количественные расчеты возможны только в тех случаях, когда еще можно различить отдельные дислокации, т. е. когда они расположены на достаточном расстоянии друг от друга (например, более чем одно межатомное расстояние). Это ограничение по существу означало бы, что дислокационная модель годится лишь для малоугольных границ зерен с разориентацией не более 25° . Однако существуют исключения из этого правила. В частности, Хорнстра [21] отмечал, что большеугольные границы также можно часто описывать как ряды вполне определенных дислокаций (см. гл. 29). Отличие заключается лишь в том, что необходимо учитывать частичные дислокации и т.д. По существу это означает, что практически любая область материала с плохим сопряжением может быть представлена с помощью определенного распределения дислокаций. Однако не ясно, может ли такое описание способствовать решению наиболее важного вопроса о том, как зависят *энергия* и *подвижность* границы от угла разориентации. Участие отдельных дислокаций в построении большеугольной границы проявляется только за счет их *ядер* и топологических свойств (вектора Бюргерса), по которым можно различать отдельные дислокации. Что же касается полей упругих напряжений отдельных дислокаций, то они в значительной мере компенсируются влиянием других дислокаций. Точное определение энергии ядра дислокации до настоящего времени сопряжено с большими трудностями.

На фиг. 118 и 119 показаны два простых типа дислокационных границ, которые поддаются количественному описанию (для случая простой кубической решетки). Первый из них является *наклонной* границей, ориентированной симметрично относительно обоих зерен. Граница целиком состоит из параллельных, чисто краевых дислокаций с вектором Бюргерса b , перпендикулярным к плоскости границы (оси всех дислокаций параллельны направлению куба). Разориентация состоит в простом повороте на угол θ . Если расстояние между дислокациями равно d , то



Ф и г. 117. Модель границы зерен по Мотту.

Хорошее сопряжение между кристаллографическими плоскостями наблюдается не по всей границе; области с хорошим сопряжением разделены островками материала с плохим сопряжением. Эти островки рассматриваются как протяженные цилиндрические области, перпендикулярные к плоскости фигуры.

мы получаем формулу, которая уже встречалась раньше:

$$\frac{b}{d} = 2 \sin \frac{\theta}{2}. \quad (19.1)$$

На фиг. 119 показана граница *кручения*. Для этой границы в отличие от наклонной границы, в которой два зерна были повернуты друг относительно друга вокруг оси, лежащей в плоскости границы, характерен поворот вокруг оси, *перпендикулярной* к плоскости границы. В данном случае эта ось является общим направлением куба двух сопрягающихся решеток. Граница кручения состоит из двух взаимно перпендикулярных рядов параллельных винтовых дислокаций.

Для обеспечения четверной симметрии в плоскости границы требуется два пересекающихся ряда параллельных дислокаций с одним и тем же расстоянием d между ними. Вектор Бюргерса, расстояние d и угол разориентации связаны между собой соотношением

$$\frac{b}{d} = \sin \theta, \quad (19.2)$$

которое для малых θ эквивалентно (19.1).

В обоих рассмотренных примерах плохое сопряжение между двумя зернами локализуется возле ядер дислокаций, которые таким образом играют роль «областей с плохим сопряжением».

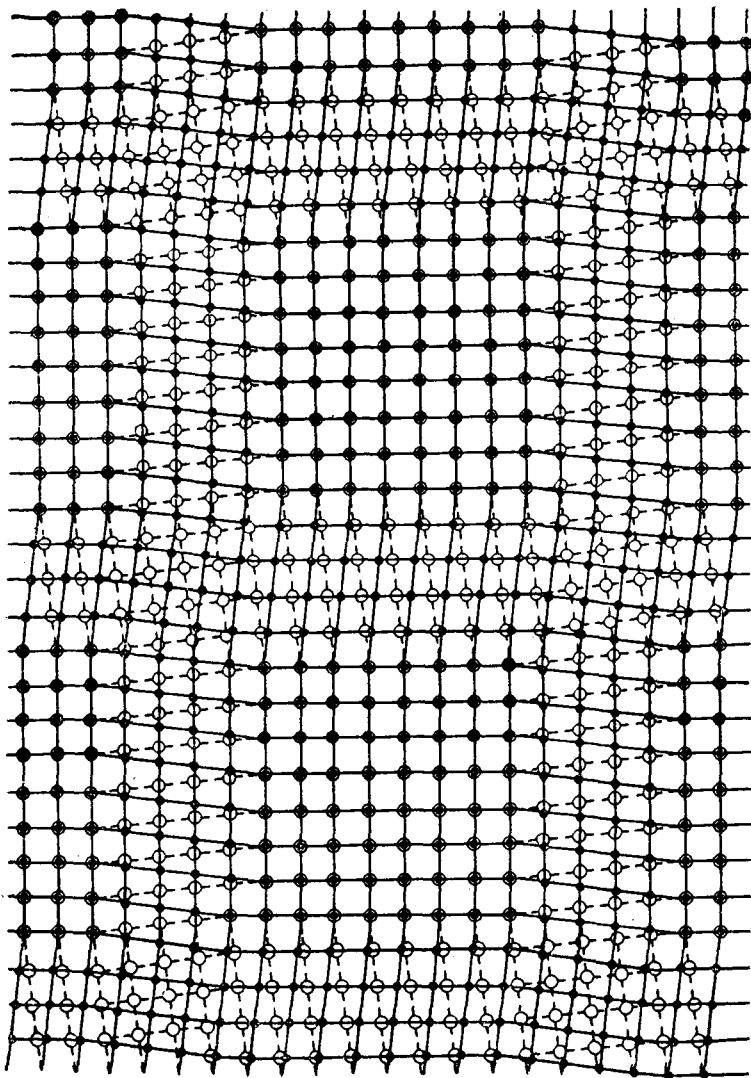
Однако возможны случаи, когда взаимная ориентация двух зерен менее симметрична или когда нет дислокаций с подходящим вектором Бюргерса, которые могли бы образовать границу вдоль произвольного кристаллографического направления. Тогда граница обычно состоит из нескольких рядов дислокаций смешанного типа. Формулы (19.1) и (19.2) дают нижний предел плотности дислокаций, содержащихся в особенно простых границах; однако для построения произвольной границы обычно требуется гораздо

Фиг. 118. Симметричная наклонная граница в кубическом кристалле, состоящая из одного ряда параллельных краевых дислокаций (Рид [28]).

больше «менее эффективных» дислокаций. Поэтому свойства границы зерен, например ее энергия, сильно зависят от кристаллографической ориентации границы, даже когда угол разориентации между зернами остается постоянным. Положениям плоскости границы с особенно высокой степенью симметрии (таким, как двойниковое положение) соответствует четко выраженный минимум энергии границы.

Нельзя построить границу зерен произвольной ориентации путем простой суперпозиции, рассмотренных выше наклонных границ и границ кручения. Франк [16] предложил общий метод построения дислокационной модели произвольной (малоугольной) границы в данной кристаллической структуре, состоящей из прямых дислокаций, вектора Бюргерса которых являются наименьшими векторами решетки. Рид и Шокли [29]

распространили эту модель и на большеугольные границы. Мы будем следовать книге Рида [28], в которой можно найти строгий вывод формул и их обсуждение. Предположим, что кристаллы *I* и *II* повернуты на угол θ вокруг оси u (фиг. 120). Вектор поворота $u\theta$ обозначим через ω ,



Ф и г. 119. Граница кручения, состоящая из двух пересекающихся систем параллельных винтовых дислокаций (Рид [28]).

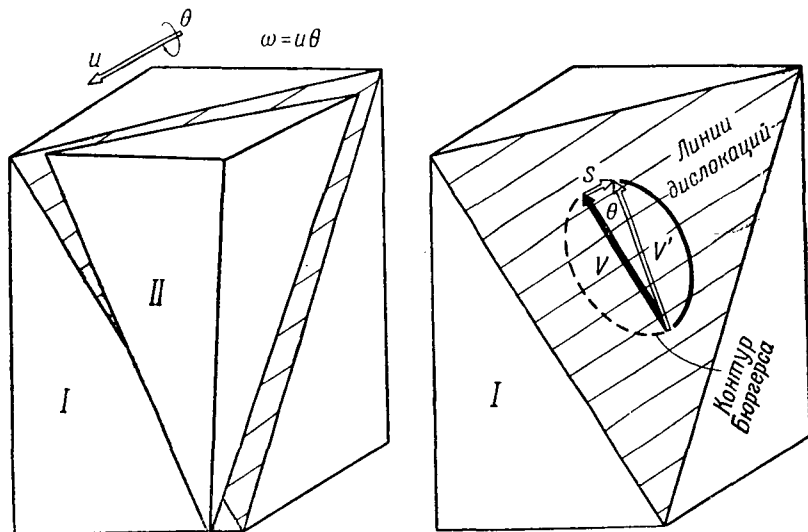
а нормаль к границе зерна пусть будет n . Рассмотрим произвольный вектор V , связанный жестко с кристаллом *I* и лежащий в плоскости границы. После относительного поворота на угол ω вектор V переходит в вектор V' , причем $S = V' - V$. Вектор S должен быть равен сумме векторов Бюргерса всех дислокаций на границе, пересекающих вектор V . Это

условие в случае малого угла θ можно записать в форме

$$\theta (\mathbf{u} \times \mathbf{V}) = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{V} = \mathbf{S} = |\mathbf{V}| \sum_i v_i \mathbf{b}_i, \quad (19.3)$$

где v_i — число дислокаций с вектором Бюргерса $\mathbf{b}_i$, пересекающих единичный отрезок, параллельный $\mathbf{V}$, и расположенных в плоскости границы. Равенства (19.3) являются основным условием, которому должно удовлетворять распределение дислокаций.

Выбирая подходящим образом $\mathbf{V}$, можно получить для каждой конкретной границы конфигурацию дислокаций, содержащую минимальное число последних. В качестве примера рассмотрим наклонную границу



Ф и г. 120. Схемы, иллюстрирующие общую модель дислокационной границы зерна (Рид [28]).

на фиг. 118. Пусть ось вращения направлена вдоль $[001]$, а плоскостью границы является плоскость (100) . Если вектор $\mathbf{V}$ также направлен вдоль $[001]$, то $\mathbf{S} = \mathbf{V} \times \boldsymbol{\omega} = 0$. Это означает, что $\mathbf{V}$ не пересекает ни одной дислокации, т. е. что все дислокации на границе должны быть параллельны оси поворота. В случае когда $\mathbf{V}$ параллелен направлению $[010]$, вектор $\mathbf{S} = \theta \mathbf{V}$ и направлен вдоль $[100]$. При этом число дислокаций, пересекающих $\mathbf{V}$, пропорционально θ , а вектор, равный сумме векторов Бюргерса, направлен вдоль $[100]$. Простейшей дислокационной моделью, удовлетворяющей этому условию, является один ряд чисто краевых дислокаций, параллельных направлению $[001]$, с векторами Бюргерса вдоль $[100]$.

Рид и Шокли [30] доказали справедливость формулы (19.3):

$$\mathbf{S}(\mathbf{V}) = \sum_i v_i(\mathbf{V}) \mathbf{b}_i \quad (19.3a)$$

для общей границы зерна (скобки означают, что как $\mathbf{S}$, так и v_i зависят от $\mathbf{V}$). Они получили, в частности, следующую общую формулу, связывающую параметры v_i и $\mathbf{b}_i$ при заданных векторах поворота $\boldsymbol{\omega}$ и нормали $\mathbf{n}$:

$$v_i = \mathbf{b}_i^* \times \boldsymbol{\omega} - \mathbf{n} \cdot (\mathbf{n} \cdot \mathbf{b}_i^* \times \boldsymbol{\omega}). \quad (19.4)$$

1) Вектор $\mathbf{V}$ в формуле (19.3a) считается единичным. — Прим. ред.

Здесь b_i^* является обратным вектором в пространстве, определяемом тремя b_i . Выражение (19.3а) применимо к моделям, содержащим три ряда дислокаций с некопланарными векторами Бюргерса $b_{1,2,3}$. Более полное изложение этого вопроса можно найти в книге Рида [28] и в статьях Болла и Хирша [4]. Амелинкс [1] недавно рассмотрел этим методом дислокационные границы самого общего типа.

Общая задача нахождения однозначной дислокационной модели произвольной большеугольной границы до сих пор еще не решена. Здесь можно отметить, что наклонная граница, состоящая из краевых дислокаций, которые начинаются на поверхности, а оканчиваются где-то внутри совершенного в других отношениях зерна, является примером дислокации Вольтерры поворотного типа, о которой уже упоминалось в гл. 4 [22].

Хорнстра [21] предложил не аналитический, а геометрический подход к той же задаче. Он построил дислокационные модели границ зерен в решетке типа алмаза, которые охватывают разориентации от 0 до 360° для различных ориентаций границ. При этом он использовал модели ядра различных возможных дислокаций в решетке алмаза, которые описаны в гл. 29.

§ 2. Энергия дислокационных границ зерен

Энергия малоугольной границы зерен может быть выражена математически в виде функции от дислокационной структуры и угла разориентации θ .

Этот вопрос подробно рассмотрен Ридом и Шокли [29]. Они разделяют энергию, приходящуюся на каждую дислокацию в границе, на три части: 1) упругую энергию E_c ядра дислокации; 2) упругую энергию E_1 поля деформаций внутри области радиуса R вокруг дислокации. Расстояние R должно быть больше b , но в то же время таким малым, чтобы взаимодействием между дислокациями можно было пренебречь (в простой наклонной границе R примерно равно расстоянию между дислокациями d); 3) упругую энергию E_2 материала вне упомянутой области. Она является преимущественно энергией взаимодействия.

Когда угол разориентации границы уменьшается, энергия ядра дислокации не меняется, однако E_1 увеличивается, так как возрастает d , а следовательно, и R . При этом E_2 не изменяется, поскольку, как можно показать, изменения E_2 за счет R и d взаимно компенсируются. Поэтому при изменении угла разориентации меняется преимущественно упругая энергия E_1 отдельной дислокации. Поскольку напряжение и деформация от дислокации обратно пропорциональны расстоянию r , плотность энергии оказывается пропорциональной $1/r^2$. В результате интегрирования по r окончательно получается, что общее изменение энергии обратно пропорционально величине R . Именно это свойство (обратная пропорциональность расстоянию напряжений и деформаций, связанных с дислокацией) и определяет вид угловой зависимости энергии границы зерен. Поскольку оно в свою очередь полностью зависит от топологических характеристик дислокаций (многозначность смещения; см. гл. 4), а не от атомной структуры ядра, зависимость энергии границы зерен от разориентации является универсальной, пока эту границу можно рассматривать как ряд дислокаций. Рид и Шокли установили (см. [28]), что энергия, приходящаяся на единицу площади, равна

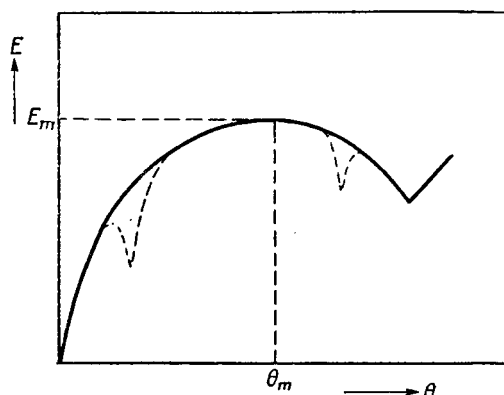
$$E = E_0 \theta [A - \ln \theta]. \quad (19.5)$$

В этом выражении A является постоянной интегрирования, а E_0 зависит от типа дислокаций. Для простой наклонной границы $E_0 = Gb/4\pi(1-\nu)$; а для границы кручения $E_0 = Gb/2\pi$. Формула (19.5) остается справедливой и для общего случая границы, состоящей из нескольких рядов дислокаций, однако в этом случае E_0 является суммой, в которой каждое слагаемое соответствует одному ряду.

Наклонная граница типа фиг. 118, но несимметричная относительно двух зерен может быть получена из двух рядов краевых дислокаций с равными по величине, но взаимно перпендикулярными векторами Бюргерса b . Если угол между границей и плоскостью, симметричной относительно двух кристаллов, обозначить через φ , то

$$E = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)} (\cos \varphi + \sin \varphi) \theta [A - \ln \theta]. \quad (19.6)$$

Выражение (19.5) справедливо только для малых углов разориентации, когда можно еще определить расстояние $R \gg d$, в пределах которого взаимодействие между отдельными дислокациями пренебрежимо мало. Ряд



Фиг. 121. Зависимость E от θ для общей дислокационной границы. Пунктирные минимумы относятся к двойникам и другим симметричным положениям.

показал, что, когда θ становится больше 15° , в скобках формулы (19.5) следует добавить член порядка θ^2 .

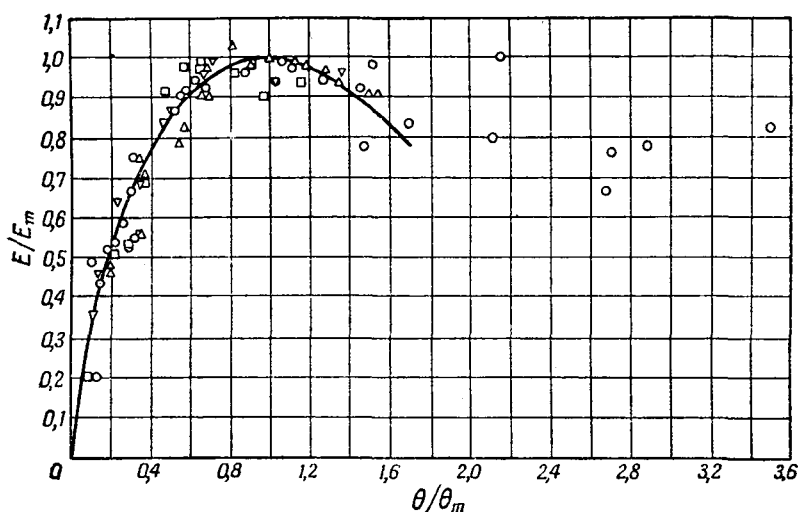
Константа A является постоянной интегрирования и должна определяться в каждом конкретном случае. Для симметричной наклонной границы в простой кубической решетке величина A может быть получена на основании того обстоятельства, что «границу зерна» с углом $\theta = 0^\circ$ можно также рассматривать как «симметричную» границу с $\theta = 90^\circ$. В результате последняя должна иметь нулевую энергию. Подставляя в (19.5) для этой «большеугольной» границы $\theta = 2 \sin \theta/2$, получим $A = \ln(2 \sin \pi/4) = 0,345$. В других случаях константа A не может быть так просто получена численно, однако большей частью она приблизительно равна $1/2$.

На фиг. 121 показана зависимость E от θ согласно выражению (19.5). Максимум энергии E_m оказывается при $\theta = \theta_m = e^{-(1-A)}$. Естественно, что вывод формулы (19.5) для больших углов несправедлив. Кроме того, вблизи ориентаций с особо высокой степенью симметрии (двойниковых) энергия границы имеет острые минимумы (провалы). На фиг. 121 они показаны пунктиром. При больших углах вследствие кристаллографической симметрии кривая часто переходит в новую ветвь.

Первое экспериментальное подтверждение правильности выражения (19.5) было получено Даном и др. [14] на кремнистом железе. Рид [28] сопоставил экспериментальные результаты для различных металлов путем нанесения зависимости приведенной энергии границы зерен от приведенного угла согласно выражению, эквивалентному (19.5):

$$\frac{E}{E_m} = \frac{\theta}{\theta_m} \left\{ 1 - \ln \frac{\theta}{\theta_m} \right\}. \quad (19.7)$$

Все рассмотренные данные очень хорошо совпадают с этой безразмерной зависимостью (фиг. 122), причем это наблюдается даже для углов, в 2 раза превышающих оптимальный угол θ_m (который обычно лежит между 10 и 30°). Имея в виду доводы, приведенные выше в пользу общей применимости (19.5), и некоторую свободу при выборе масштаба для совмещения экспериментальной и теоретической кривых, такое совпадение не



Ф и г. 122. Сравнение теоретической зависимости E от θ (19.7) с наблюдаемыми экспериментально относительными энергиями межзеренных границ (Рид [28]).

Экспериментальные точки соответствуют: $\circ$ — кремнистому железу серии (110), $\theta_m = 26,6^\circ$ (Данн); $\triangle$ — кремнистому железу серии (100), $\theta_m = 29,8^\circ$ (Данн); $\square$ — олову, $\theta_m = 12,2^\circ$ (Ауст и Чалмерс); ∇ — свинцу, $\theta_m = 25,0^\circ$ (Ауст и Чалмерс).

является удивительным. Кроме того, величины θ_m , полученные разными авторами, довольно сильно различаются. Так, Фишер и Данн [15] установили, что для наклонных границ в Cu, Ag и Pb $\theta_m = 25^\circ$ (все металлы имеют гранецентрированную кубическую решетку), в то же время по данным Ауста и Чалмерса [3] для границ точно симметричной ориентации в серебре $\theta_m = 36,5^\circ$. Для более полного знакомства с этим вопросом отсылаем читателя к работе Брукса [7] и книге Мак-Лина [24].

Экспериментальное определение относительной энергии границы зерен является весьма трудным делом, и мы не будем рассматривать здесь этот вопрос, который достаточно полно освещен Бурке и Тернбаллом [10], Чалмерсом [12] и Мак-Лином [24]. Еще труднее измерить абсолютную энергию границы. Отношение энергии границы зерен к поверхностной энергии, которая определяется независимо, можно получить, например, путем измерения угла канавки на границе зерна, образующейся в резуль-

тате травления поверхности¹⁾. В другом методе изучают статистическое распределение двугранных углов в многофазных системах и определяют независимо одну из энергий поверхностей раздела (например, твердое тело — жидкость). Таким путем было найдено, что величина E_0 в формуле (19.5) для наклонной границы равна примерно 1000 эрг/см^2 в серебре, 1390 эрг/см^2 в меди и около 2000 эрг/см^2 в железе²⁾.

§ 3. Движение дислокационных границ зерен

Дислокационная граница зерна может перемещаться, если все составляющие ее дислокации движутся совместно. Это перемещение будет происходить особенно легко, когда все дислокации могут скользить. Границу, для которой такая возможность существует, называют, согласно Риду, *скользящей* границей. Примером последней является простая наклонная граница на фиг. 118. Ее движение под действием приложенного скалывающего напряжения показано на фото 27. Одним из наиболее поразительных подтверждений дислокационной теории границ зерен являются наблюдения Паркера и Уошберна [27]. В их опытах полученная искусственным путем в бикристалле цинка наклонная граница с разориентацией 2° действительно перемещалась под действием скалывающих напряжений, приложенных параллельно этой границе. Перемещение скользящей границы было обратимым и в общем точно соответствовало предсказаниям дислокационной теории. Белл и Кан [5] показали, что в цинке под действием напряжений обнаруживают некоторую подвижность даже границы с разориентацией 20° ³⁾.

Обычно в произвольной границе зерна типы дислокаций и их распределение по направлениям таковы, что скользящее движение оказывается невозможным. В этом случае миграция границ может происходить только с помощью диффузионных процессов. Так, например, вакансии могут порождаться на дислокациях одного ряда, мигрировать к дислокациям другого ряда и там исчезать. Для такого процесса требуется энергия активации, и поэтому он не может происходить под действием только скалывающих напряжений. Иногда возможно расщепление границы на несколько компонент, каждая из которых перемещается путем чистого скольжения, но только в различных направлениях. Однако в общем случае упругие взаимодействия между дислокациями, составляющими границу, препятствуют такому расщеплению. Мы не будем рассматривать этот вопрос подробно. Согласно оценкам Рида [28], напряжения, необходимые для перемещения границы путем скольжения, равны примерно $\theta G/2\pi$; когда $\theta \geq 1^\circ$, они обычно гораздо больше, чем критическое скалывающее напряжение для пластического течения материала.

§ 4. Большеугольные границы зерен

Для большеугольных границ зерен дислокационная модель не поддается количественному анализу, за исключением случаев специальных симметричных ориентаций. Взамен этой модели можно использовать

¹⁾ См., например, [43*].— *Прим. ред.*

²⁾ Об учете влияния электронного газа на энергию границ в металлах см. [44*].— *Прим. ред.*

³⁾ О подвижности границ в цинке в зависимости от напряжения и угла разориентации см. [45*].— *Прим. ред.*

модель Мотта, о которой уже упоминалось в § 1. Она является в некотором смысле обобщением старой теории «цемента», согласно которой между зернами существует слой аморфного «расплавленного» сильно переохлажденного материала (*слой Билби*). Модель Мотта успешно использовалась для объяснения диффузионной *миграции* границ зерен под действием напряжений, а также ползучести по границам зерен (см. гл. 11). Наблюдаемая энергия активации этого процесса трактуется как энергия, необходимая для нарушения порядка в расположении атомов внутри каждой области с хорошим сопряжением (ср. гл. 20).

Интерпретация наблюдаемой довольно большой величины энергии активации для ползучести границ зерен в рамках этой модели приводит к выводу о том, что число атомов n в области хорошего сопряжения обычно больше 1000. Важно отметить, что наряду с этим наблюдается большой множитель перед экспонентой (порядка 10σ см/сек, причем σ дана в динах на 1 см^2). Несмотря на то что теория Мотта в состоянии объяснить такой большой частотный множитель, его присутствие одновременно с большой величиной энергии активации наводит на мысль о том, что такая трактовка результатов ошибочна и что в действительности скорость ползучести определяется энергией активации *диффузии по границам зерен* [24].

Смолуховский [31] обобщил теорию Мотта, учтя влияние кристаллической структуры и энергии (свободной) поверхности. В выражение для свободной энергии разупорядочения он добавил член $nsa^2(T/T_m)$, где s — поверхностная энергия зерен: большая поверхностная энергия облегчает миграцию границы. Вальтер и Дани [34] показали, что так называемая третичная перекристаллизация листового кремнистого железа в большой степени определяется энергией граней кристаллов, выходящих на поверхность листа. Эти вопросы рассмотрены в обзоре Вайнберга [36]¹⁾.

§ 5. Взаимодействие границ зерен с другими дефектами решетки

В настоящем параграфе мы кратко рассмотрим еще два вопроса о свойствах границ зерен, имеющих большое значение в физике металлов. Речь идет о взаимодействии границ зерен с примесными атомами, во-первых, и с дислокациями — во-вторых.

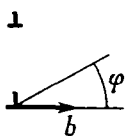
1. Взаимодействие с примесными атомами и точечными дефектами

Взаимодействие границ зерен с локализованными дефектами, расположенными внутри зерен, является (в металлах) по своей природе преимущественно упругим. Поле напряжений дислокационной границы (в настоящем параграфе речь будет идти только о таких границах) можно рассматривать как суперпозицию полей напряжений от составляющих ее дислокаций. Вблизи границы, а именно на расстояниях, меньших среднего расстояния между дислокациями, поле напряжений в основном определяется одной ближайшей дислокацией. Поэтому как только примесный атом достигнет этой зоны, которая, однако, простирается всего на несколько межатомных расстояний от границы (5 — для $\theta=10^\circ$, а для

¹⁾ О связи между энергией границ зерен и энергией активации самодиффузии, перекристаллизации и др. см. работу Осипова [46*]. — *Прим. ред.*

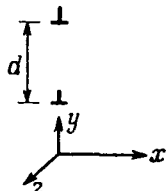
границ с большим углом даже еще меньше), взаимодействие может быть рассчитано методами, которые уже описывались в гл. 9. Согласно теории Коттрела и Билби, примесные атомы притягиваются к дислокации с определенной силой и их энергия связи с дислокацией в большинстве металлов составляет несколько десятых электронвольта.

Однако можно показать, что на больших расстояниях, т. е. в большей части объема зерна, напряжения от границы зерна уменьшаются с расстоянием гораздо быстрее чем $1/r$, а именно экспоненциально. В самом деле, рассмотрим наклонную границу в плоскости yz (фиг. 123) и краевую дислокацию в этой границе, проекция оси которой на плоскость xu имеет координаты $(0, kd)$. Деформация расширения $\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}$ этой дислокации равна [ср. (3.4)]



$$\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} = -\frac{b}{2\pi} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{y-kd}{x^2 + (y-kd)^2} \quad (19.8)$$

Суммируя это выражение по всем целым k , получаем поле расширения от всей границы (о методе суммирования см. [13])



$$\Delta = -\frac{b}{4d} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{\sin(2\pi y/d)}{\sin^2(\pi y/d) + \text{sh}^2(\pi x/d)} \quad (19.9)$$

Когда $x \gg d$, sh можно заменить экспонентой и

$$\Delta \sim e^{-\pi x/d}, \quad (19.10)$$

Фиг. 123. Схемы, иллюстрирующие вывод поля расширения в наклонной границе.

что и требовалось доказать. Вклад синусоидальных членов в (19.9), конечно, не зависит от расстояния до границы. Поэтому дискретная дислокационная структура границы проявляется до тех пор, пока заметно поле напряжений.

Теперь легко найти энергию взаимодействия растворенного атома радиуса r , в $(1+\epsilon)$ раз большего, чем радиус атомов растворителя, с наклонной границей. Она равна

$$U = \frac{2\pi G b e r^3}{d} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{\sin(2\pi y/d)}{\sin^2(\pi y/d) + \text{sh}^2(\pi x/d)} \quad (19.11)$$

(здесь, как обычно, рассматривается взаимодействие только с гидростатическими компонентами напряжений).

Интегрируя (19.11), Уэбб [35] показал, что число растворенных атомов, необходимых для насыщения границы, т. е. для компенсации всего увеличения объема, равно (на единицу площади границы)¹⁾

$$N_0 = \frac{b}{32\pi r^3 \epsilon} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \quad (19.12)$$

Это число не зависит от угла разориентации θ , так как чем больше этот угол, тем меньше d и тем больше происходит взаимная компенсация дефор-

¹⁾ Более строгий анализ [47*] показывает, что эффекты насыщения без выпадения частиц выделений в рамках линейной теории упругости наблюдаются далеко не всегда. Условия насыщения зависят от природы точечных дефектов (вакансии, примесные атомы замещения, атомы в межузлиях различной симметрии и т. п.) и от упругих свойств среды, в частности от анизотропии констант упругости. Если условия насыщения выполнены, то число N_0 пропорционально не первой степени изменения объема Δ , как гласит (19.12), а квадрату этой величины. Поэтому приведенная ниже оценка 10^{20} занижена. При учете нелинейных эффектов насыщение еще менее вероятно, что видно из следующего простого рассуждения. Примесные межузельные атомы, попавшие в ядро краевой дислокации, пристраиваются к краю полуплоскости. В результате происходит переполнение дислокации без какого-либо насыщения ядра. — Прим. ред.

маций от соседних дислокаций. Это обстоятельство компенсирует увеличение общей длины дислокаций на единицу площади границы с ростом угла θ . В типичных случаях $N_0 = 10^{14} \text{ см}^{-2}$. В металле с величиной зерна $0,1 \text{ мкм}$ общая площадь границ зерен в единице объема равна 10^6 см^{-1} , и, таким образом, для насыщения всех границ необходима концентрация атомов примеси порядка 10^{20} см^{-3} , т. е. около $0,1\%$. Так как эта концентрация очень большая, границы часто остаются ненасыщенными. Степень насыщения зависит от концентрации c и температуры T через энергию связи растворенного атома с дислокацией. Узбб на основе довольно искусственной статистической модели получил для равновесной концентрации N следующее выражение:

$$\frac{N}{N_0} = c \frac{kT}{A} \frac{1}{\exp\left(-\frac{U^*}{kT}\right) + c \frac{kT}{A}}, \quad (19.13)$$

где A является зависящей от угла разориентации величиной порядка 10^{-11} эрг ; U^* представляет собой максимальное значение U из (19.11), или, другими словами, энергию связи атома в плоскости границы ($d=0$); c — объемная концентрация растворенного элемента.

За последние несколько лет были проведены тщательные эксперименты, посвященные изучению сегрегации примесей на границах зерен. Установлено, что угол разориентации влияет на энергию взаимодействия, что не объясняется теорией Узбба. Энергия связи, которая получается из сравнения этой теории с экспериментом, также оказывается довольно малой.

Люкке и Детерт [23] рассматривали взаимодействие примесей с дислокациями с помощью более простой модели, но они сравнивали теоретические результаты с большим числом опытов по влиянию примесей на движение границ зерен при перекристаллизации. Им удалось получить удовлетворительное согласие теории с опытом в предположении, что имеет место только простое упругое взаимодействие коттреловского типа.

Укажем в заключение на работу Кана [11], в которой описан еще один подход к этой задаче¹⁾.

2. Взаимодействие дислокаций с границами зерен

Взаимодействия дислокаций с границами зерен уже рассматривались в гл. 13 в связи с обсуждением вопросов о прохождении полос скольжения через границы и распространении скольжения от зерна к зерну. Здесь мы упомянем только работу Огилви [26], посвященную влиянию ориентировки прямой пересечения двух плоскостей скольжения в соседних зернах на возможность прохождения сдвига через границу. Наблюдения показывают, что линия скольжения проходит из одного зерна в другое, только если упомянутая прямая пересечения близка к направ-

¹⁾ В работе [11] на основании сопоставления экспериментальных данных для энергии границ зерен и энергии границы твердого металла и расплава делается заключение о конечной толщине (размытости) последней. Это согласуется с термодинамическими соображениями о свойствах поверхности раздела двух изотропных фаз (см. [48*, 49*]).

Укажем здесь на исследования Архарова и др. [50*] по внутренней адсорбции в металлах и сплавах, заключающейся в обогащении межзеренных границ определенными компонентами сплава, которое приводит к снижению термодинамического потенциала системы («эффект Гиббса»). — *Прим. ред.*

лениям [110,], [112] или [123] в каждом из двух кристаллов (направления эти не обязательно должны быть одинаковыми в обоих кристаллах). При этом, конечно, происходит изменение видимого на поверхности металла направления линии скольжения.

Тессье дю Кро [33] показал, что, видоизменив модель дислокационной границы Рида таким образом, чтобы она стала несимметричной, можно обойтись меньшим числом дислокаций на 1 см при той же самой разориентации. При этом образуется структура границ зерен, названная им «листовой структурой» (*structure feuilletée*). Можно ожидать, что скользящие дислокации могут проходить через нее с большей легкостью, чем сквозь обычные границы.

§ 6. Особые типы границ зерен; субграницы; когерентные и полукogerентные границы

Оптическим способом или методами рентгеноструктурного анализа в зернах поликристаллов или в монокристаллах часто можно наблюдать так называемые *субграницы*. Они разделяют зерно на ряд субзерен, слабо разориентированных друг относительно друга. Поверхности раздела являются типичными малоугольными дислокационными границами, причем угол разориентации весьма мал и большей частью равен нескольким угловым минутам. Это соответствует расстоянию между дислокациями порядка нескольких сотен межатомных расстояний или больше, т. е. плотность дислокаций при этом не превышает 10^5 см на 1 см^2 поверхности границы. Поскольку размеры субзерен меняются от 10^{-5} до 10^{-3} см, общая плотность дислокаций в субграницах равна 10^8 — 10^{10} дислокаций на 1 см^2 .

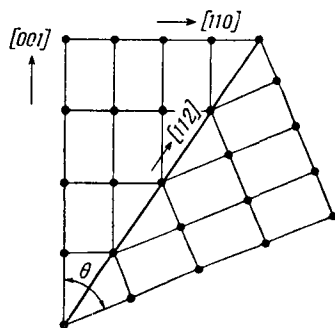
Субграницы могут получаться при различных обработках образца. Так, например, в гл. 12 указывалось, что субзеренная структура в монокристаллах алюминия образуется в результате медленной деформации в процессе ползучести при нескольких сотнях градусов по Цельсию. Вуд [37] назвал структуру подобного типа *ячеистой* структурой. Отжиг деформированных кристаллов с кубической решеткой часто приводит к образованию субзерен путем *полигонизации* (см. гл. 11). Образование ячеек при ползучести является, вероятно, результатом одновременного прохождения в кристалле деформации и полигонизации. Явления фрагментации и перекристаллизации *in situ* (см. гл. 11), наблюдающиеся в процессе пластической деформации, приводят к образованию субзеренной структуры. И в последних (по порядку, но не по важности) необходимо упомянуть некоторые виды мозаичных структур в хорошо отожженных металлах, которые лучше рассматривать как субзеренную структуру, а не как сетку дислокаций [20].

Преобладание дислокационных структур в виде границ по сравнению с сетками из хаотически расположенных дислокаций, особенно после высокотемпературного отжига, связано с уменьшением запасенной в кристалле упругой энергии при расположении дислокаций в виде стенок. Образование субграниц в процессе самой пластической деформации, по мнению Мак-Лина, происходит в результате локальной перестройки дислокаций в полосах скольжения, что приводит, конечно, также к уменьшению упругой энергии. Многие авторы (см., например, Судзуки [32]) изучали относительную устойчивость субструктур в зависимости от

напряжений и тепловых колебаний. За подробностями отсылаем читателя к оригинальным работам¹⁾.

Возможны случаи, когда для образования среднеугольной границы между двумя зернами необходимо очень малое число дислокаций или даже они вообще не требуются. Очевидным примером может служить когерентная двойниковая граница. На фиг. 124 показана такая граница в кристалле с гранецентрированной кубической решеткой, расположенная в плоскости (111), причем $\theta = 70^\circ 32'$. Обычно имеется много возможностей образования таких когерентных границ. Было показано, что в меди энергия когерентной (111)-двойниковой границы составляет лишь $1/30$ энергии среднеугольной границы зерна, расположенной в плоскости (111). Подобное уменьшение наблюдалось также и в других металлах [19]. Энергия некогерентной двойниковой границы гораздо больше, но все-таки еще меньше энергии среднеугольной межзеренной границы. Фулман [18] установил, что в меди отношение энергии среднеугольной некогерентной двойниковой границы к средней энергии границы зерен равно $\sim 0,8$.

Граница с малой энергией образуется и тогда, когда два зерна *различных* веществ (или *различные фазы* одного и того же вещества) ориентированы таким образом, что на их общей границе образуется правильная периодическая переходная структура, напоминающая до некоторой степени дислокационную стенку (полукогерентная межфазная граница), структура Видманштеттена, эпитаксия (осаждение материала с одной структурой на грани кристалла с другой структурой; см. гл. 20 и 23). Одним из примеров может служить также граница между мартенситом и аустенитом [17]. Последним примером границ с малой энергией являются полосы сброса, которые рассматривались в гл. 13.



Фиг. 124. Симметричный двойник в плоскости (111) гранецентрированной кубической решетки.

¹⁾ См. также [51*] и критические замечания Франка [52*].—Прим. ред.

РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И РОСТ ЗЕРЕН

В гл. 20—24 мы рассмотрим явления рекристаллизации¹⁾, распада, усталости, разрушения и роста зерен; хотя эти вопросы и находятся в центре внимания металлургов вследствие их большого технического значения, они еще не изучены в такой степени, чтобы можно было более или менее определенно судить о физических механизмах, лежащих в их основе. Это обстоятельство, а также то, что по всем упомянутым вопросам существуют превосходные недавно написанные обзоры и книги, позволяет нам ограничиться лишь кратким изложением отдельных аспектов перечисленных явлений. Возможно, что через несколько лет будут развиты надежные и вполне законченные физические теории этих процессов. В настоящее же время право сделать сравнительную оценку различных идей и предложенных механизмов, видимо, лучше всего предоставить специалистам в этой области.

§ 1. Феноменология

В результате отжига деформированного металла выше некоторой температуры, зависящей от природы самого металла и степени его предварительной деформации, обычно происходит *первичная рекристаллизация*, а именно старые зерна заменяются новыми, характеристики которых (размер, текстура и т. д.) полностью отличаются от характеристик прежней структуры. Упрочнение после рекристаллизации полностью исчезает.

Подробно остановиться здесь на многочисленных деталях экспериментов, гипотезах и теориях, относящихся к области рекристаллизации, не представляется возможным. Поэтому мы рассмотрим лишь некоторые детали, которые имеют особо важное значение для других разделов настоящей книги. Более полное изложение этих вопросов можно найти в обзорах Бюргерса [10], Бурке и Тернбалла [15] и Бека [7]²⁾.

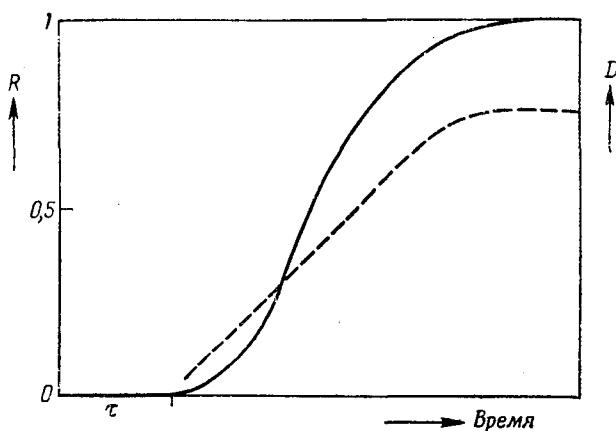
Рекристаллизация включает в себя два процесса: процесс *зарождения* и процесс *роста*. При данных степени предварительной деформации и температуре отжига доля рекристаллизованного материала и средняя величина вновь образовавшихся зерен увеличиваются со временем согласно схематическим кривым фиг. 125. До начала рекристаллизации должен

¹⁾ Замена старых зерен новыми происходит также при фазовых превращениях, однако при этом новое зерно имеет кристаллическую решетку другой симметрии. Процессы перестройки решетки, как связанные с фазовыми превращениями (см. гл. 24), так и идущие без изменения симметрии решетки и рассматриваемые в этой главе (рекристаллизация), объединяются общим названием *не рекристаллизация*. — *Прим. ред.*

²⁾ В [30*] помещен ряд обзорных статей по рекристаллизации и границам зерен. — *Прим. ред.*

пройти инкубационный период, в течение которого никаких заметных изменений не происходит. Затем возникают новые зерна, рост которых происходит примерно с постоянной скоростью до тех пор, пока не будет достигнуто конечное устойчивое состояние.

При определенных условиях дальнейшее повышение температуры приводит к возобновлению роста зерен. Кинетика этой *вторичной рекристаллизации* напоминает кинетику при первичной рекристаллизации: опять некоторые зерна начинают расти за счет других только после определенного инкубационного периода. Процесс вторичной рекристаллизации наиболее заметен тогда, когда первичная рекристаллизация была частично задержана. Последнее может произойти, например, за счет включений, препятствующих миграции границ зерен. Недавно Вальтер



Ф и г. 125. Схематическая зависимость доли рекристаллизованного материала R (сплошная кривая) и среднего диаметра вновь образовавшихся зерен D (пунктирная кривая) от времени.

τ обозначает инкубационный период.

и Данн [29], а также Кулон и Лакомб [17] ввели представление о *третичной* рекристаллизации (конечном росте некоторых зерен, оставшихся после вторичной рекристаллизации), движущей силой которой является разность энергий граней кристаллитов с различными индексами, выходящих на *свободную* поверхность листа.

Иногда при отжиге недеформированных или деформированных незначительно поликристаллов рост зерен начинается мгновенно, без инкубационного периода. Это явление называют *ростом зерен*; оно заключается в миграции границ и не связано с зарождением зерен [5]. Между долей рекристаллизованного материала и размером новых зерен имеется связь (см. фиг. 125); это говорит о том, что наблюдаемое время ожидания действительно является *инкубационным периодом*. Как уже отмечалось, величина зерна D обычно пропорциональна времени t , прошедшему с момента окончания инкубационного периода. Следовательно, для процесса роста можно определить характерную скорость роста G в соответствии с формулой

$$D = G(t - \tau). \quad (20.1)$$

Параметр зарождения τ определяет обратную величину частоты, с которой в единице объема нерекристаллизованного материала образуются

зародыши новых зерен:

$$dn = \frac{dt}{\tau} = \dot{N} dt, \quad (20.2)$$

где $\dot{N} = 1/\tau$ называют частотой зарождения. По истечении некоторого времени t , когда уже рекристаллизовалась часть R объема образца, число новых зародышей, образующихся в 1 сек в единице объема всего материала (в рекристаллизованном и нерекристаллизованном вместе взятых — гомогенное зарождение), равно

$$dn = (1 - R) \frac{dt}{\tau}. \quad (20.3)$$

Согласно (20.1), рекристаллизованная часть объема данного зерна в момент t определяется выражением

$$v = fG^3(t - \tau)^3, \quad (20.4)$$

где f — формфактор (порядка единицы). Так как очевидно, что

$$R(t) = \int_0^t v dn,$$

то получается следующее, так называемое *интегральное уравнение Гёллера — Закса* для кинетики рекристаллизации:

$$R = fG^3 \int_0^t (t - \tau)^3 (1 - R) \frac{dt}{\tau}. \quad (20.5)$$

Это уравнение справедливо только в том случае, когда новые зерна еще малы и их немного, т. е. когда они еще не мешают росту друг друга. В более точной теории, развитой Аврами [3], рассматривается также взаимодействие между зернами, причем оказывается, что в этом случае величину R в левой части уравнения (20.5) следует заменить на $\ln[1/(1-R)]$. В результате уравнение остается справедливым и для $R \rightarrow 1$, когда взаимодействием между зернами уже пренебрегать нельзя. В одно- и двумерных образцах, или когда новые зерна растут в форме игл или пластинок, третью степень в (20.4) и (20.5) следует, конечно, заменить на соответственно меньший показатель (1 или 2).

Джонсон и Мел [21] считали, что частота зарождения N не зависит от времени; тогда уравнение (20.5) может быть решено и мы получаем

$$R = 1 - \exp\left(-\frac{1}{4} fG^3 \dot{N} t^4\right). \quad (20.6)$$

С другой стороны, Аврами полагал, что число мест зарождения постепенно уменьшается и частота зарождения экспоненциально падает

$$\dot{N} = \dot{N}_0 \exp(-\nu t). \quad (20.7)$$

Это приводит к более сложной временной зависимости R , в которой время в экспоненте стоит в степени от 3 до 4 (для трехмерного случая). Ясно, что в такой модели рекристаллизация не может рассматриваться как процесс, подчиняющийся простому кинетическому уравнению низкого порядка. Это следует также и из S -образной формы кривой роста. Предсказанная типичная зависимость скорости зарождения от времени полу-

чила более или менее полное подтверждение в ряде опытов, описание которых можно найти в обзоре Бурке и Тернбалла [15].

Другие авторы предполагали, что рекристаллизацию можно рассматривать как реакцию первого порядка, которая проходит, однако, только в той части материала, которая претерпела некоторого рода *возврат*. Скорость этого возврата также подчиняется кинетике реакций первого порядка, так что доля материала, претерпевшего возврат к моменту t , оказывается равной

$$\omega = 1 - e^{-\beta t}. \quad (20.8)$$

Этот возврат отождествляется просто с возвратом механических свойств, рассмотренным в гл. 10. Поскольку скорость рекристаллизации в свою очередь пропорциональна

$$\frac{dR}{dt} = k\omega(1 - R), \quad (20.9)$$

то, считая ω малым, получим выражение

$$R = 1 - \exp\left(-\frac{1}{2}k\beta t^2\right), \quad (20.10)$$

которое можно сравнивать с формулой (20.6). В отличие от последней (для трехмерного случая) выражение (20.10) содержит время t с меньшим показателем степени. Если дополнительно предположить, что ω зависит экспоненциально от t^2 , то устраняется даже это различие. В теории возврата процесса образования зародышей как такового нет; он заменяется своего рода *подготовкой материала*.

Из большого числа «внешних» факторов, оказывающих влияние на кинетику рекристаллизации, наиболее важную роль играет величина предварительной пластической деформации. Чтобы процесс рекристаллизации вообще шел, необходима некоторая минимальная деформация; с увеличением деформации рекристаллизация проходит быстрее, причем новые зерна имеют меньший размер. Ясно, что рекристаллизация является активационным процессом (или последовательностью таких процессов), энергия активации которого зависит от степени наклепа: температура, при которой рекристаллизация становится заметной, точно так же как и продолжительность процесса при данной температуре, уменьшается с увеличением степени наклепа. Важна также и исходная структура материала. В случае крупнозернистого материала рекристаллизация проходит труднее и требуется большая предварительная деформация, чем для мелкозернистого. Что касается примесей, то их присутствие обычно замедляет рекристаллизацию.

Влияние примесей на рекристаллизацию было недавно ярко продемонстрировано Шодроном и др.¹⁾ Они приготовили путем *зонной плавки* алюминий высокой чистоты (менее 0,0001% примесей) и обнаружили, что этот материал уже после деформации в руках рекристаллизуется при комнатной температуре, а после умеренной деформации — даже при -60°C . Альбер и Димитров [1], а также Блейд и др. [8] установили функциональную связь между чистотой материала, величиной его предварительной деформации и температурой рекристаллизации. Их наблюдения опровергают, по-видимому, теорию возврата, так как возврат происходит только при 300°C или выше. Мазинг и др. [24] показали, что добавка в образец алюминия чистотой 99,997%, никеля или магния в количестве 0,01% уменьшает скорость рекристаллизации при некоторых температу-

¹⁾ См. первую публикацию [31*], а также [1, 8]. — *Прим. ред.*

рах в 10^{11} раз. Дальнейшие примеры влияния примесей приведены в работе Бурке и Тернбалла [15]. Люкке и Детерт [23] попытались дать теоретическое объяснение этому явлению.

В общем случае для прохождения процесса рекристаллизации требуется, по-видимому, определенная степень *структурного беспорядка* в кристаллической решетке. Этот беспорядок может быть описан с помощью дислокаций, точечных дефектов, границ зерен и т. д. Все они в равной степени влияют как на скорость зарождения $\dot{N}$, так и на скорость роста G^1). Обе величины зависят от температуры согласно выражению

$$(G, \dot{N}) = Ae^{-Q/kT}, \quad (20.11)$$

т. е. через энергию активации, которая может быть для них различной.

Экспериментально очень трудно установить количественную зависимость параметров A и Q от предварительной деформации, температуры, содержания примесей, времени и т. д. Мы постараемся перечислить в табл. 26 хотя бы общие тенденции (основываясь на работе Бурке и Тернбалла). Следует отметить, что приводимые зависимости представляют собой нечто среднее из наблюдаемых в действительности нередко довольно неопределенных зависимостей и что имеются многочисленные исключения из этой схемы.

Таблица 26

Характер изменения параметров A и Q для скоростей роста и зарождения в зависимости от предварительной деформации ε , температуры T , содержания примесей c_i , ориентации θ и времени t

		ε	T	c_i	θ	t
Скорость роста	A	Уменьшается с увеличением ε	Часто уменьшается с увеличением T	Быстро уменьшается с увеличением c_i	Преимущества направления роста; для того чтобы рост стал возможен, необходима минимальная разориентация	Не зависит, пока зерна не соприкасаются
	Q	Уменьшается с увеличением ε	Иногда уменьшается с увеличением T	Не зависит? (за исключением очень чистых материалов)		Не зависит
Скорость зарождения	Q	Увеличивается экспоненциально с увеличением ε		Не зависит?	—	Уменьшается при больших t

¹⁾ Хотя как зарождение, так и рост являются термически активированными процессами, детали их кинетики зависят от природы и распределения дефектов. —Прим. ред.

§ 2. Зарождение и рост зерен (формальная теория)

Зарождение новых зерен (или новых фаз вещества; см. гл. 21) вызвано тем, что при их образовании свободная энергия системы понижается (например, за счет снятия внутренних напряжений). В теории *гомогенного* зарождения свободная энергия зародышей может быть выражена как сумма поверхностной свободной энергии, пропорциональной площади поверхности зародышей, и объемной свободной энергии, пропорциональной их объему. Поэтому если число атомов в каждом сферическом зародыше равно i , то свободная энергия последнего равна

$$\Delta G = ai^{2/3} - bi. \quad (20.12)$$

Это предположение является отправной точкой классической теории зарождения (см. обзор Холомона и Тернбалла [20])¹⁾.

Величина ΔG достигает максимума, когда

$$i = i^* = \left(\frac{2a}{3b} \right)^3, \quad (20.13)$$

причем в максимуме она равна

$$\Delta G^* = \frac{4}{27} \frac{a^3}{b^2}. \quad (20.14)$$

Все зародыши, содержащие число атомов $i < i^*$, стремятся исчезнуть, в то время как все центры, содержащие $i > i^*$, будут расти. Упомянутый выше инкубационный период зарождения τ в соответствии с описанной моделью можно рассматривать как среднее время, необходимое для образования зародышей критического размера i^* под действием тепловых флуктуаций в матрице.

Это время пропорционально

$$\exp \left(\frac{\Delta G^*}{kT} \right),$$

и, таким образом, ΔG^* является частью энергии активации Q [см. (20.11)], которая определяет температурную зависимость скорости зарождения. Кроме того, скорость зарождения обязательно пропорциональна числу атомов в единице объема матрицы B , площади поверхности критического зародыша, т. е. $i^{*2/3}$, и частоте, с которой атомы переходят через границу раздела между матрицей и зародившимися центрами рекристаллизации. Упомянутый переход также характеризуется свободной энергией активации ΔG_A [28]. Отсюда формально получаем следующее выражение для скорости зарождения:

$$\dot{N} \sim \nu_0 i^{*2/3} B \exp \left\{ - \frac{\Delta G_A + \Delta G^*}{kT} \right\}, \quad (20.15)$$

где ν_0 , как обычно, является частотой колебаний атомов (10^{13} сек^{-1}) или величиной, непосредственно связанной с ней. Выражение (20.15) справедливо только в случае, когда скорость зарождения не зависит от времени. Часто это условие не выполняется (см. выше), и тогда необходимо ввести множитель, зависящий от времени, который может, например, иметь вид [см. (20.7)]

$$\exp \left\{ - \nu t + \frac{\theta}{t} \right\}. \quad (20.16)$$

¹⁾ См. также книгу Френкеля [32*]. — Прим. ред.

Здесь первый член в скобках описывает истощение мест зарождения, а второй — возможное изменение в скорости зарождения в начальный период.

Скорость роста зерен G определяется только свободной энергией ΔG_A . Величина последней обычно меньше энергии активации объемной самодиффузии и ближе к величине энергии активации *самодиффузии по границам зерен* (см. гл. 18). Однако *энтропия* активации ΔS_A для роста зерен обычно больше, т. е. величина A в формуле (20.11) содержит большой энтропийный вклад. Мотт [26] объяснил эти факты на основе упоминавшейся в предыдущей главе «теории локального плавления», в которой рассматривается одновременное движение групп, состоящих из большого числа атомов.

Другая теория [14] связывает большой энтропийный множитель в выражении для скорости роста зерна с влиянием включений или других источников напряжений на упругую энергию матрицы. В общем случае эффект замедления будет меньше при более высоких температурах, и поэтому наблюдаемая температурная зависимость скорости роста зерен более резкая, чем дает одна экспонента в выражении (20.11). Это снова приводит к кажущемуся увеличению энтропийного множителя.

Подобное кажущееся увеличение энтропии активации получается в случае, когда энергия активации для роста зерен ΔG_A сама зависит от температуры, например когда она уменьшается с температурой вследствие эффектов возврата.

Движущую силу рекристаллизации можно отождествить с энергией S на единицу объема, запасенной в материале в результате предварительной пластической деформации. Постоянные a и b в (20.12) могут быть, таким образом, выражены через S и поверхностную энергию σ свободных от напряжений зародышей в деформированной матрице. Для сферических зародышей радиуса r получим

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{S^2}, \quad (20.14a)$$

$$i^* \sim 2 \frac{\sigma}{S}, \quad (20.13a)$$

и уравнение (20.15) приобретает вид

$$\dot{N} = v_0 B \left(2 \frac{\sigma}{S} \right)^{2/3} \exp \left\{ - \frac{\Delta G_A + \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{S^2}}{kT} \right\}. \quad (20.17)$$

Здесь как σ , так и S зависят от упругих искажений, т. е. они меняются в зависимости от положения в матрице. Поскольку поверхностную энергию σ можно сравнивать со средней энергией границы зерен в металле, она зависит от деформации гораздо слабее, чем S . (Зависимость σ от упругих искажений сравнима с зависимостью σ от угла разориентации; этот угол в свою очередь может служить мерой упругих искажений: $\varepsilon \approx \tan \theta$.) Поэтому в сильно деформированных областях величина σ/S , а следовательно, и ΔG^* мала и скорость образования в них зародышей возрастет. Именно на этом основана количественная интерпретация появления *гетерогенного зарождения* — зарождения, которое происходит преимущественно в местах локальных упругих искажений и скорость возрастания которого с ростом искажений характеризуется более или менее сильной экспоненциальной зависимостью.

Выше отмечалось, что скорость *роста зерен* также сильно зависит от упругих искажений. В основном это обусловлено уменьшением ΔG_A с увеличением таких искажений (влияние уменьшения множителя перед экспонентой менее существенно): рост зерен зависит только от энергии активации миграции границ зерен, а не от различия в энергиях для разных зерен. Однако ΔG_A гораздо менее чувствительна к упругим искажениям, чем второй член в экспоненте (20.17). Чтобы объяснить, почему ΔG_A вообще меняется, необходимо предположить, что наличие дефектов решетки, образующихся в процессе предварительной деформации, ускоряет миграцию атомов (диффузию, миграцию по границам зерен).

Собственно *рост зерен* в противоположность рекристаллизации определяется *только* энергией поверхностей раздела, т. е. поверхностным натяжением границ зерен [18]. Этот вывод подтверждается многими независимыми наблюдениями. Движущая сила определяется как

$$\Delta F = \frac{\sigma V}{2r} . \quad (20.18)$$

Здесь σ — поверхностное натяжение, V — атомный объем и r — радиус кривизны границы. Скорость миграции пропорциональна величине

$$\frac{\Delta F}{kt} e^{-\Delta G_A/kT} .$$

Считая $r \sim D$, или, другими словами, порядка размера растущих зерен, получим уравнение

$$\frac{dD}{dT} = \frac{\sigma V}{2kT} e^{-\Delta G_A/kT} \frac{1}{D} . \quad (20.19)$$

Решение его имеет вид

$$D = D_0 + \sqrt{\frac{\sigma V}{kT} e^{-\Delta G_A/kT}} t^{1/2}, \quad (20.20)$$

где первоначальный размер зерна D_0 можно считать малым по сравнению с D . Экспериментально найдено, что показатель степени при t обычно меньше $1/2$ (наблюдаемые значения лежат между 0,1 и 0,5). Отсюда следует, что величина D обычно ненамного больше размера зерна D_0 на первых стадиях роста, тогда как предельная величина зерна ограничивается примесями и включениями. По достижении этого предела скорость роста зерен, естественно, замедляется.

§ 3. Рекристаллизация и возврат

Рекристаллизация обычно происходит при таких высоких температурах, когда из всех дефектов, возникших в процессе предварительной деформации, в решетке остаются только дислокации и состоящие из них структуры (субграницы). Отсюда следует, что именно эти дефекты (по крайней мере в не очень чистых материалах) оказывают основное влияние на скорость образования зародышей. Здесь необходимо подчеркнуть, что любую структурную теорию этого процесса до тех пор нельзя рассматривать как окончательную, пока она не объяснит чрезвычайно сильное влияние следов химических примесей, упомянутое в § 1.

Кан [16] предложил дислокационную теорию образования зародышей, в которой основная роль отводится процессу полигонизации (см. гл. 11, § 2). Предполагается, что в областях больших упругих искажений решетки локальная полигонизация начинается значительно раньше окончания наблюдаемого инкубационного периода. Полигонизованная область постепенно расширяется за счет *переползания дислокаций* до тех пор, пока не образуется полигонизованный, свободный от напряжений достаточно большой блок, который может расти путем обычного перемещения границы зерен. Инкубационным периодом τ будет «время укрупнения блоков», которое должно пройти прежде, чем начнется реальный рост зерен. Это время тем короче, чем больше локальные упругие искажения. Кан считает, что τ пропорционально локальному радиусу кривизны упругих деформаций решетки ρ .

В качестве возражения против любой теории, в которой предполагается, что возврат или полигонизация непременно предшествуют рекристаллизации, можно привести случаи, когда рекристаллизация предшествует заметному возврату, особенно в чистых материалах. Кроме того, Бюргерс и др. [12] ясно показали, что после завершения процесса возврата рост зерен становится фактически невозможным. Однако следует различать *локальный* возврат в сильно искаженных областях, приводящий к рекристаллизации, и *полный* возврат, в результате которого ликвидируются все искаженные области.

Бюргерс обратил также внимание на то обстоятельство, что при встрече двух зерен близких ориентаций вероятность поглощения одного из них другим мала: малоугольные границы очень устойчивы против роста зерна и имеют весьма слабую склонность к миграции. Это, однако, не относится к полигонизованным стенкам, хотя они и являются особым случаем малоугольных границ; согласно Лакомбу и Божару [22], полигонизованные границы (наклонные границы, т. е. границы, способные к скольжению) очень подвижны.

В противоположность теории рекристаллизации, опирающейся на явление возврата, другие теории пытаются объяснить рекристаллизацию на основе влияния примесей и самодиффузии. Хотя, по мнению автора настоящей книги, это направление является, по-видимому, перспективным, в данное время эти теории находятся еще в начальной стадии своего развития, и поэтому мы их здесь рассматривать не будем [23].

Во многих случаях энергии активации рекристаллизации и самодиффузии близки. Это навело ван Бюрена и Хорнстра [9] на мысль описывать механизм рекристаллизации как движение границ зерен, состоящих из нескольких *различных семейств дислокаций*, происходящее в результате диффузии вакансий из областей с большими локальными искажениями по направлению к этим границам. Поскольку в искаженных областях концентрация вакансий увеличена по сравнению с равновесным тепловым значением, а на границах она имеет равновесное значение, то существует градиент концентрации. Преимущественное поглощение вакансий одним из рядов дислокаций приводит к *переползанию* этих дислокаций. Для сохранения границы в целом другие ряды также перемещаются путем комбинированного механизма *скольжения* и переползания. Следовательно, перемещение границ зерен вызывается поглощением вакансий. Эта теория первоначально была предложена для объяснения исчезновения изолированных пор в *процессе спекания*. Из многих экспериментов следует, что в рассматриваемом случае границы зерен, несомненно, играют большую роль, чем отдельные дислокации.

§ 4. Текстуры рекристаллизации

В сильно деформированных поликристаллических металлах часто образуется *текстура*, т. е. зерна имеют преимущественную ориентировку. Текстура возникает потому, что отдельные зерна обладают ограниченными возможностями для деформирования. В процессе деформации на их границах не должны образовываться пустоты. В общем случае для осуществления заданной деформации какого-либо зерна требуется по крайней мере пять независимых систем скольжения (см. гл. 13). При деформировании каждая система скольжения приводит к определенной величине поворота зерен. Наложение этих поворотов от различных систем скольжения дает в результате преимущественную ориентацию зерен. Таким образом, металлы с одной и той же кристаллической структурой обладают и близкими текстурами; отличие связано лишь с видом деформации и некоторыми другими особенностями. Наблюдаемые текстуры деформации описаны в табл. 27, где дана лишь очень грубая классификация; имеется много исключений и отклонений от приведенных в ней «идеальных» текстур.

Таблица 27

Текстуры деформации металлических поликристаллов

Структура металла	Протяжка	Прокатка	Сжатие
Гранецентрированная кубическая	Двойная волокнистая; $\langle 111 \rangle$ или $\langle 100 \rangle$ параллельно оси растяжения	Плоскость $\{110\}$ параллельна плоскости прокатки, $\langle 112 \rangle$ параллельно направлению прокатки. Возможна комбинация $\{112\} \langle 111 \rangle$; тогда в среднем получается комбинация $\{123\} \langle 121 \rangle$. Предлагались и другие толкования	Простая волокнистая; $\langle 110 \rangle$ параллельно оси сжатия
Объемноцентрированная кубическая	Простая волокнистая; $\langle 110 \rangle$ параллельно оси растяжения	$\{100\}$ параллельна плоскости прокатки; $\langle 110 \rangle$ параллельно направлению прокатки	Двойная волокнистая; $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ параллельно оси сжатия
Гексагональная плотно упакованная	Простая волокнистая; $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ или другое направление параллельно оси растяжения	$\{0001\}$ параллельно плоскости прокатки; $\langle 1101 \rangle$ параллельно направлению прокатки	Простая волокнистая; $\langle 0001 \rangle$ параллельно оси сжатия

При рекристаллизации во время отжига наклепанного металла часто появляется новая текстура, которую называют *текстурой рекристаллизации*. Обычно эта текстура наиболее ярко выражена в случае, когда

в металле уже имелась текстура деформации; правда, связь между указанными текстурами не обязательно простая. В алюминии, подвергнутом протяжке, волокнистая текстура $\langle 111 \rangle$ сохраняется при рекристаллизации ниже 500°C ; однако она заменяется волокнистыми текстурами $\langle 112 \rangle$ или $\langle 210 \rangle$ при рекристаллизации выше 600°C , а также в случае вторичной рекристаллизации выше этой температуры. В меди аналогичные изменения от текстуры проката к текстуре рекристаллизации (кубическая текстура $\{100\} \langle 001 \rangle$) происходят выше 350°C .

В кремнистом железе, имеющем большое техническое значение (оно используется для сердечников трансформаторов), текстура рекристаллизации очень сильно зависит от предшествующей обработки¹⁾. После прокатки полосы, содержащей определенное количество примесей (например, азот), получается текстура рекристаллизации $\{110\} \langle 001 \rangle$ («куб на ребре»); в очень чистом материале она отсутствует [19]. Недавно в тонкой полосе была получена кубическая текстура $\{100\} \langle 001 \rangle$ [2]. Изучению текстуры кремнистого железа посвящено большое количество работ Тернбалла, Фишера, Данна и др., к которым мы и отсылаем читателя для более полного знакомства с этим вопросом.

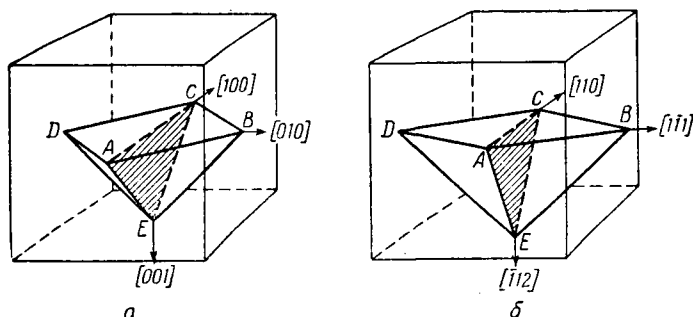
Для текстур рекристаллизации не может быть указана простая схема, подобная приведенной в табл. 27. На текстуру оказывают влияние самые различные факторы: вид металла, температура рекристаллизации, текстура предварительной деформации, содержание примесей, причем незакономерным образом. Относительно простым примером является вольфрам, имеющий объемноцентрированную кубическую решетку. В холодной протянутой вольфрамовой проволоке особенно ярко выражено влияние определенных примесей, которые располагаются по границам первоначальных элементов волокнистой текстуры. В этом случае рост кристаллов может быть подавлен во всех направлениях, кроме направления вдоль оси проволоки, что приводит к заметной текстуре рекристаллизации ($\langle 531 \rangle$, [27]), специфичной для вольфрамовой проволоки с примесями. Типичной является также и форма окончательных кристаллов («ласточкин хвост»), которая сильно зависит от малейшего содержания примесей.

Объяснение этой своеобразной текстуры рекристаллизации заключается в следующем. Перед последней стадией протяжки материал отжигается. Это приводит к образованию волокнистой структуры деформации, состоящей из малых зерен, вытянутых аксиально и имеющих все возможные ориентации. Согласно предположению, высказанному Мейерингом [25], эти зерна окружены оболочками из примесей. В процессе последней стадии протяжки зерна сильно деформируются, но благодаря наличию большого числа возможных систем скольжения в каждом (о.ц.к.) зерне деформация может легко проходить путем внутризеренного скольжения; в результате оболочки из примесей остаются неповрежденными. Однако некоторые зерна ориентированы особенно неблагоприятно относительно действующих напряжений, так что приведенное скалывающее напряжение имеет заметную величину только в одной или двух системах скольжения. Поэтому такие зерна должны деформироваться *также* и путем скольжения по границам зерен, в результате чего оболочки из примесей вокруг них будут *разрушаться*. При последующей рекристаллизации эти зерна находятся в благоприятных условиях для роста, и именно их ориентация будет преобладать в образце после окончательной обработки. Анализ

¹⁾ Большой интерес к этому вопросу вызван тем, что текстура сильно влияет на магнитные свойства кремнистого железа. — *Прим. ред.*

показывает, что такие кристаллы образуются в том случае, когда ось текстуры лежит между направлениями $\langle 421 \rangle$ и $\langle 531 \rangle$.

Текстуры рекристаллизации обычно выражены более резко, чем деформационные текстуры. Это связано с механизмом их образования. В то время как текстуры деформации являются результатом одновременного скольжения по многим системам скольжения, текстуры рекристаллизации возникают или вследствие преимущественного *зарождения* зерен с определенной пространственной ориентацией [11], или вследствие преимущественного *роста* специфически (взаимо-) ориентированных зерен [6]. Эта теория «ориентированного роста», по-видимому, находится в соответствии с большинством (но не со всеми) наблюдений. Причину ориентационной зависимости роста зерен следует, видимо, искать в ориентационной зависимости свободной энергии активации для миграции границ ΔG_A (см. § 2), или, что то же самое, для переноса атомов через границу. Можно думать, что перенос атомов от матрицы к растущим зернам облегчается, если новые зерна имеют не очень малую разориентацию относительно своих соседей, в то время как зерна, мало отличающиеся ориентацией от матрицы, не растут (см. § 3). По этой же причине в полностью рекристаллизованном материале часто наблюдаются включения почти той же самой или двойниковой ориентации. Эти включения представляют собой нерекристаллизованные зерна первоначального материала, которые не были поглощены большими растущими зернами потому, что последние имели почти ту же самую или двойниковую ориентацию.



Фиг. 126. Преобразование Роуланда кубической решетки (Бюргерс и Фербрак [13]). а — при сжатии полукуба ABCDE вдоль AC, оставляющем заштрихованную плоскость ACE фиксированной, образуется два тетраэдра, принадлежащие к двум кубическим решеткам, находящимся друг относительно друга в двойниковом положении (но не к первоначальному кубу); б — направления $\langle 100 \rangle$ первоначальной решетки превращаются, как показано, в направления $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$ в новых решетках. Плоскостью двойника является октаэдрическая плоскость $\langle 111 \rangle$

Особенно способствуют росту зерен такие ориентации, при которых перестройка решетки идет путем *кооперативного* движения атомов. Такое движение происходит при перемещении одной или более дислокаций (конечно, типа частичных).

Недавно Бюргерс и Фербрак [13] предложили теорию происхождения кубической текстуры рекристаллизации из деформационной текстуры прокатанной полосы меди, основанную на обратном преобразовании Роуланда. Преобразование Роуланда заключается в том, что куб сжимается вдоль одной из его осей, причем одна из плоскостей куба, содержащая эту ось, остается неподвижной. Другие две оси куба удлиняются, и первоначальная решетка разделяется на две новые кубические решетки, которые находятся в двойниковом положении одна относительно другой (фиг. 126).

Можно показать, что если в материале имеются одновременно две текстуры протяжки, указанные в табл. 27, или только одна вторая, то в некоторых местах обязательно будут образовываться конфигурации, находящиеся друг относительно друга в двойниковом положении. В теории ориентированного зарождения предполагается, что такие области играют роль областей преимущественного зарождения, поскольку кубическая текстура рекристаллизации получается простым выполнением обратного преобразования Роуланда. Такое преобразование можно осуществить, например, последовательным перемещением дислокаций на плоскостях $\{112\}$ (см. гл. 13, § 3).

При нагревании деформированного металла иногда происходит *двойникование* особого вида. Образование таких *двойников отжига* можно непосредственно сравнивать с рекристаллизацией. В этом случае влияние определенной разориентации выражено особенно ярко, так как двойникование проходит путем движения дислокаций (см. гл. 13). Мы рассмотрим это и подобные превращения в решетке в следующей главе.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И РАСПАД

§ 1. Фазовые превращения

Рассмотренная в предыдущей главе рекристаллизация представляет собой частный случай фазового превращения, при котором структура и состав материала остаются прежними, а изменяется лишь ориентация решетки. Другим превращением, которое изменяет только ориентацию решетки, но вполне определенным образом, является образование *двойников отжига*. В общем случае при фазовых превращениях происходят изменения как структуры, так и состава, причем кинетика этих изменений определяется процессами зарождения и роста. Примером фазового превращения, при котором изменяется структура, а состав остается неизменным, является *мартенситное превращение* (аллотропическое превращение). Мы рассмотрим его в § 2.

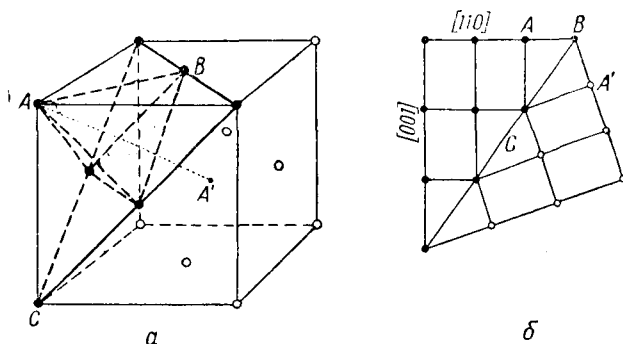
Превращения наиболее общего класса состоят в образовании другой фазы и определяются процессом *диффузии*. Обычно можно рассматривать ряд процессов: подготовительная стадия распада («предраспад»), образование зон Гинье — Престона, выделение новой фазы, изменение порядка и т. д. Краткое обсуждение этих процессов проводится в следующих параграфах. В настоящей книге не ставилась задача дать систематическое изложение всего вопроса о фазовых превращениях, и в дальнейшем рассматривается лишь та роль, которую играют в этих процессах дефекты решетки.

§ 2. Образование двойников отжига и мартенситные превращения

В поликристаллах металлов с гранецентрированной кубической решеткой после отжига обнаруживаются (при наблюдении в микроскоп) так называемые двойники отжига. Как показали недавно Кан и Леш ¹⁾, эти двойники наблюдаются также и в некоторых металлах или сплавах с объемноцентрированной кубической решеткой. Особенно часто они появляются на последних стадиях рекристаллизации. (Иногда такие двойники уже имеются в кристаллах, выращенных из расплава; в этом случае их называют *двойниками роста*.) Плоскостями двойникования в гранецентрированных кубических решетках являются октаэдрические плоскости {111}. Геометрия двойникования такого типа показана на фиг. 127. Она

¹⁾ Cahn, Leshi, неопубликованная работа.

характеризуется отсутствием какого-либо изменения в относительном расположении и числе ближайших соседних атомов; относительно небольшое изменение положения происходит лишь у тех атомов второй и следующих за ними координационных сфер, которые лежат в направлении, перпендикулярном к плоскости двойникования. При этом правильный порядок упаковки кубических октаэдрических плоскостей в совершенном кристалле... $abcabc...$ (см. часть I) изменяется и становится... $abcaebac...$



Ф и г. 127. Геометрия двойникования в гранецентрированной кубической решетке с габитуальной плоскостью (111) (Мазинг [30]).

Границы двойников отжига большей частью являются прямыми и очень устойчивыми. Детальный механизм образования двойников отжига пока еще неизвестен, но он, во всяком случае, тесно связан с образованием дефектов упаковки при миграции границ зерен. В процессе роста гранецентрированного кубического кристалла граница (111) перемещается путем последовательного осаждения новых слоев (111) , и случайное появление неправильно наложенного слоя дает начало двойника. Такому случайному появлению может способствовать, например, наличие растянутых дислокаций. Подробно этот вопрос рассмотрен в работах Фулмана [21].

Механическое двойникование (см. гл. 13) в металлах с гранецентрированной кубической решеткой происходит редко. Это связано, вероятно, с тем обстоятельством, что скольжение в них осуществляется очень легко. Что касается металлов с объемноцентрированными кубическими и гексагональными решетками, то для них механическое двойникование очень частое явление. В металлах с о.ц.к. решеткой плоскостями двойникования являются плоскости $\{112\}$, т. е. те же, что и у двойников роста, в металлах с гекс. п. у. решеткой — $\{10\bar{1}2\}$. Подробно этот вопрос рассматривается в гл. 13.

В физике металлов весьма важную роль играют **мартенситные** превращения. Они получили такое название от **мартенсита** — объемноцентрированной тетрагональной (или кубической) фазы, появляющейся в сплаве железо — углерод при низких температурах. Мартенситные превращения, а также двойникование и другие аллотропные превращения часто называют **бездиффузионными** фазовыми превращениями, поскольку очевидно, что они не являются термически активированными. Обычный рост зерен или рекристаллизация не относятся, конечно, к бездиффузионным превращениям.

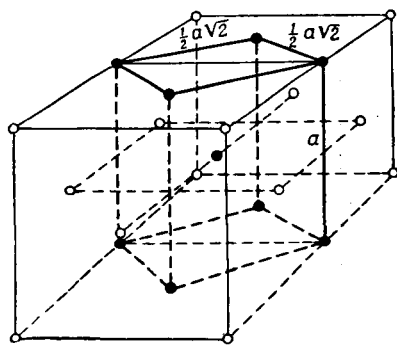
Собственно мартенсит образуется как метастабильная фаза при $(\gamma-\alpha)$ -превращении железа, содержащего некоторое количество углерода. Как известно, аустенит, или γ -железо, стабилен при высоких температурах,

а α -железо, или феррит, — при низких [температура ($\gamma \rightarrow \alpha$)-превращения зависит от содержания углерода]. В том случае, когда материал быстро охлаждается до температуры ниже точки перехода (и заметная диффузия не может иметь места), аустенит сохраняется вначале в метастабильном состоянии. Однако ниже определенной температуры M_s самопроизвольно появляется новая фаза, но не равновесный феррит, а мартенсит в виде образований, внешне напоминающих (на металлографическом шлифе. — *Ред.*) иглы, но являющихся в действительности пластинами. Температура M_s сильно зависит от содержания углерода; при 1% С она равна примерно 200° С, а для 1,8% С — около 100° С. Температура мартенситного перехода зависит также от предварительной деформации. При повторном нагревании материала до температуры выше M_s он в конце концов весь превращается в стабильную α -фазу и цементит, проходя при этом через ряд метастабильных состояний.

Тетрагональную решетку мартенсита Fe—С формально можно рассматривать как результат одноосного сжатия гранецентрированной кубической решетки вдоль направления $\langle 100 \rangle$ (фиг. 128). Однако из рентгеноструктурных данных следует, что в действительности мартенситное превращение не эквивалентно такому простому одноосному сжатию. Гранецентрированные кубические решетки Fe—Ni с содержанием Ni до 40% также претерпевают мартенситное превращение после быстрого охлаждения; в результате получается объемноцентрированная кубическая решетка. Аналогичные бездиффузионные перестройки, приводящие к аллотропным превращениям описанного типа, наблюдаются во многих других металлах и сплавах, например в литии, кобальте, сплавах золото-кадмий, индий-таллий и др. Наиболее известные случаи приведены в табл. 28 (заимствованной частично у Барретта).

Ориентационные зависимости, приведенные в таблице, часто мало достоверны. Зависимость, указанную для сплавов железа с углеродом, называют ориентационной зависимостью Курдюмова — Закса; в случае сплавов железа с никелем зависимость получила название ориентационной зависимости Нишияма. Однако обе они являются справедливыми лишь в некотором приближении; с их помощью соответствующие превращения можно рассматривать как последовательность простых сдвигов. Для более полного знакомства с этим вопросом следует обращаться к работам Коэна [12], книге Барретта [5] и сборнику [32] докладов по фазовым превращениям в металлах.

Натрий, литий, цирконий и титан образуют отдельную группу, превращения в которой из объемноцентрированной кубической в плотно упакованную гексагональную решетку носят названия литиевых превращений. Наличие такого превращения в щелочных металлах при очень низких температурах было предсказано Зинером и впервые наблюдалось в литии Барреттом и Траутцем [8].



Фиг. 128. Объемноцентрированная тетрагональная решетка с отношением осей $\sqrt{2}:1$, рассматриваемая как эквивалентная гранецентрированной (кубической) решетке.

Путем одноосного сжатия или растяжения этой решетки вдоль направления $[001]$ можно получить тетрагональную решетку с любым отношением осей.

Некоторые примеры бездиффузионных превращений

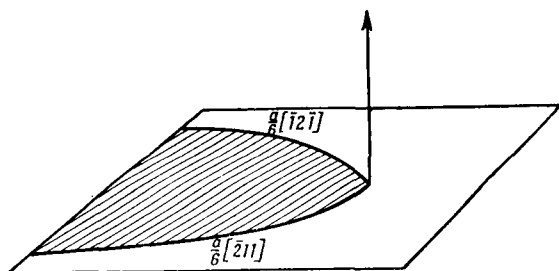
Сплав	Превращение при охлаждении	Ориентационная зависимость	Габитусная плоскость (материнская фаза)	M_s
α -Fe-C 0—0,4% C 0,5—1,4% C 1,5—1,8% C	г. ц. к. → о. ц. тетра. То же » »	$\{110\} \parallel \{111\} \gamma \}$ $\langle 1\bar{1}1 \rangle \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle \gamma \}$ (К.З.) ?	$\{111\}$ $\{225\}$ $\{259\}$	$> 300^\circ \text{ C}$ $300-120^\circ \text{ C}$ $120-80^\circ \text{ C}$
Fe—Ni $\approx 30\%$ Ni	г. ц. к. → о. ц. к.	$\{110\} \parallel \{111\} \gamma \}$ $\langle 1\bar{1}0 \rangle \parallel \langle 211 \rangle \gamma \}$ (Н.)	$\sim \{259\}$	-30° C
Fe—Mn 1—15% Mn 15—25% Mn	г. ц. к. → о. ц. к. г. ц. к. → гекс. п. у.	? ?	? ?	
Au—Cd 47,5% Cd	о. ц. к. → орторомбическая	$\{001\} \parallel \{011\} \beta \}$ $\langle 1\bar{1}0 \rangle \parallel \langle 1\bar{1}1 \rangle \beta \}$	$\{133\}$	60° C
Cu—Al 11—13% Al 13—15% Al	о. ц. к. → гекс. п. у. (искаженная) о. ц. к. → гекс. п. у.	$\langle 11\bar{2}0 \rangle \parallel \langle 1\bar{1}1 \rangle \alpha$	$\sim \{133\}$ $\sim \{122\}$	
Cu—Zn 40% Zn	о. ц. к. → г. ц. к.	$\{110\} \parallel \{111\} \alpha \}$ $\langle 111 \rangle \parallel \langle 110 \rangle \alpha \}$ (К.З.)	$\sim \{155\}$	
Li	о. ц. к. → гекс. п. у.	$\{0001\} \parallel \{110\} \alpha$	$\{144\}$	-195° C
Na	о. ц. к. → гекс. п. у.	$\{0001\} \parallel \{110\} \alpha$		-236° C
Zr	о. ц. к. → гекс. п. у.	$\{0001\} \parallel \{110\} \beta$	?	865° C
Co	г. ц. к. → гекс. п. у.	$\{0001\} \parallel \{111\} \alpha \}$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle \gamma \}$	$\{111\} ?$	470° C
In—Tl 20,75% Tl	г. ц. к. → г. ц. тетра.		$\{110\}$	
Ti —(Mo и др.) 4—20% Mo	о. ц. к. → гекс. п. у.	$\{0001\} \parallel \{110\} \beta$	$\{334\}$	$400-800^\circ \text{ C}$

С кристаллографической точки зрения большинство мартенситных превращений можно рассматривать как наложение сдвига и растяжения. В зависимости Курдюмова—Закса сдвиг составляет $\frac{1}{3}$ вдоль направления $[110]$ (в решетке аустенита), а растяжение равно 6% в соответствующем направлении $[112]$. Осуществление обоих процессов происходит, вероятно, путем перемещения дислокаций. Был предложен ряд соответствующих механизмов, однако здесь мы не имеем возможности обсуждать их подробно. Вполне однозначное описание на основе дислокационной модели может быть дано, по-видимому, лишь в одном особенно простом случае, а именно для превращения в кобальте [35]. Это превращение (из г. ц. к. решетки в гекс. п. у. решетку) может быть осуществлено путем перемещения частичных дислокаций Шокли, описанных в гл. 3. Когда такие частичные дислокации проходят в кубической решетке через каждую вторую плоскость, параллельную плоскости (111) , кубическая упаковка слоев... *abcabc*... превращается в гексагональную упаковку... *ababab*.... При температурах, значительно превышающих температуру превращения, дислокации в кубической решетке кобальта растянуты лишь незначительно. Это обусловлено большой разницей в свободных энергиях гексагональной низкотемпературной и кубической высокотемпературной фаз, т. е. большой энергией дефектов упаковки. При понижении температуры это различие в свободной энергии и величина энергии дефектов упаковки уменьшаются и дислокации, расположенные вдоль $\langle 110 \rangle$, будучи первоначально почти нерасщепленными, начинают превращаться во все более и более растянутые дислокации. При достижении температуры превращения две частичные дислокации каждой пары под действием силы отталкивания расходятся так далеко, что большая часть каждой плоскости скольжения превращается в дефект упаковки.

Чтобы объяснить самопроизвольное превращение на *чередующихся* плоскостях решетки в большом объеме кристалла, которое наблюдается при температуре превращения, Зегер предположил, что движущиеся частичные дислокации в результате *пересечения* с другими дислокациями закономерно переходят из одной плоскости (111) в другую, параллельную первой и расположенную от нее на двух межплоскостных расстояниях. Пересекающие дислокации могут (но не обязательно) лежать вдоль направления $[111]$ перпендикулярно к рассматриваемым плоскостям (111) . Они являются причиной появления ступенек на расщепленных дислокациях в плоскости (111) . Вблизи этих ступенек расщепление устраняется и получается конфигурация, показанная на фиг. 129. Если перпендикулярная пересекающая дислокация (также растянутая или нет) имеет винтовую компоненту $\frac{2}{3}a$ $[111]$, то она превращает параллельную упаковку слоев (111) в непрерывную спиральную поверхность с шагом в направлении $[111]$, равным $\frac{2}{3}a\sqrt{3}$, т. е. двум межплоскостным расстояниям. Расширение дефекта упаковки в плоскости (111) означает, что одна из частичных дислокаций скользит по этой спиральной поверхности, скажем, перемещаясь вверх (и поднимаясь при каждом полуобороте вокруг места перетяжки на одно межплоскостное расстояние.— *Ред.*), в то время как другая частичная дислокация мигрирует вдоль поверхности вниз. Этому вращению способствует взаимное отталкивание. В результате вся спиральная поверхность превращается последовательно в огромный спиральный дефект упаковки. Этот процесс точно отображает наблюдаемое кобальтовое превращение, которое охватывает много плоскостей решетки. Превращение вызывается одной-единственной «полюсной» дислокацией, которая должна иметь необходимую винтовую компоненту вдоль направления $[111]$.

Простейшая полюсная дислокация имеет вектор Бюргерса $\frac{1}{2}a[211]$; она является комбинацией частичной дислокации Шокли и сидячей дислокации Франка.

Описанный здесь механизм во многом напоминает процесс *деформационного двойникового* с помощью механизма «дислокационной мельницы» (см. гл. 13) для объемноцентрированной кубической решетки. Как и в упомянутом случае, из наблюдаемой очень большой скорости кобальтового превращения (которое часто сопровождается слышимым треском) можно определить нижний предел скорости вращения дислокаций в решетке. Опыты показывают, что этот предел всегда на несколько порядков меньше скорости звука.



Ф и г. 129. Пересечение двух дислокаций (кубическая фаза кобальта).

Показано положение только в одной плоскости (111). Дислокация, лежащая в этой плоскости, расщеплена на две частичные дислокации Шокли с векторами Бюргерса $\frac{1}{6}a\langle 112 \rangle$, которые соединяются в точке пересечения. При вращении двух частичных дислокаций вокруг ступеньки в противоположных направлениях они после полного поворота в общем случае уже не встречаются в одной плоскости. Таким образом, дефект упаковки превращается в геликоидальную поверхность.

Соответствующий детальный дислокационный механизм для мартенситного превращения в железе еще не предложен. Были описаны самые разнообразные остроумные механизмы [18], но проверить их довольно трудно, так как кристаллография превращения сложная и часто известна только приблизительно [10]. Например, чтобы получить сдвиг в модели Курдюмова — Закса, каждая шестая плоскость, параллельная наблюдаемой габитусной плоскости (225), должна скользить вдоль направления $[110]$ на определенное расстояние. Чтобы обеспечить когерентность и наблюдаемое изменение объема, на поверхности каждой мартенситной пластинки должно быть определенное распределение дислокаций. Как эти дислокации образуются, в настоящее время еще не ясно. Мы подошли к проблеме *зарождения* мартенситного превращения. Все бездиффузионные превращения (такие, как двойникование и др.) начинаются с имеющегося заранее зародыша. Можно думать, что в мартенситных превращениях большую роль играет гетерогенное зарождение на структурах, подобных дислокационным [40]. Так как превращение может быть вызвано предварительной пластической деформацией, то зародыши, по-видимому, состоят из рядов дислокаций, которые расположены таким образом, что могут генерировать дислокации, необходимые для процесса превращения. Деформация способствует превращению даже при температуре выше (конечно, ненамного) точки M_s , поскольку она помогает развитию необходимых сдвигов. В некоторых системах в процессе деформации при температурах ниже температуры превращения иногда образуются новые мета-

стабильные фазы. Описание возможных механизмов зарождения дано в работе Козна [13].

Термодинамика мартенситных превращений была проанализирована недавно Кауфманом и Козном [28].

§ 3. Превращения, обусловленные диффузией

1. Общее описание

В существующих механизмах зарождения и роста при бездиффузионных превращениях дефекты решетки играют существенную роль, причем особенно важными являются дислокации. В некотором отношении ситуация напоминает скольжение при пластической деформации, которое также можно рассматривать как превращение. Для более широкого класса превращений, связанных с диффузией, дефекты решетки играют только «вторичную» роль в процессе роста, которая сводится к ускорению необходимой в этом случае *диффузии*. Поэтому более важными теперь являются точечные дефекты. Однако дислокации продолжают, конечно, оказывать влияние на процесс *зарождения*. В диффузионных превращениях это влияние обусловлено прежде всего тем, что зарождение новой фазы возле дислокаций (и других дефектов) может привести к снятию упругих искажений в окружающих их областях. В бездиффузионных же превращениях преимущественное зарождение возле разупорядоченных областей связано в первую очередь с наличием специфических сдвигов и т. д., которые могут способствовать превращению (теория преимущественного зарождения).

Диффузионные превращения можно разделить на ряд категорий, таких, как появление новой фазы, образование выделений (часто приводящее к упрочнению; см. гл. 10) и процессы упорядочения и разупорядочения. Мы рассмотрим лишь некоторые, на первый взгляд мало связанные между собой стороны этого обширного вопроса, имеющие отношение к дефектам решетки. В целом с этой сложной проблемой можно ознакомиться в сборнике докладов по фазовым превращениям в твердых телах [33]. Помимо этого, явлению распада посвящен довольно полный обзор Харди и Хила [25] и более краткая статья Гинье [24].

2. Влияние пластической деформации и облучения на распад и фазовые превращения

Хорошо известно, что многие фазовые превращения, и особенно процесс распада, заметно ускоряются при пластической деформации или облучении. Если, как это часто бывает, процесс может быть описан как реакция первого порядка, то обычно оказывается, что энергия активации остается неизменной, а скорость реакции изменяется за счет появления множителя, почти не зависящего от температуры. Имеется много данных о процессе *старения* (обусловленном распадом; см. гл. 10) наклепанных сплавов. Этот процесс может быть ускорен в $10-10^7$ раз за счет пластической деформации или облучения, причем его относительная температурная зависимость остается неизменной. Например, в случае образования выделений Cu_2Al в сплавах $\text{Cu}-\text{Al}$ оказалось, что время старения экспоненциально зависит от степени наклепа. Причину такого влияния следует искать в облегчении диффузии *замещения* (по

узлам решетки) за счет вакансий, образующихся при облучении или в процессе пластической деформации. При указанных процессах концентрация вакансий значительно превосходит равновесную тепловую (в $10-10^8$ раз; см. гл. 7 и 14). В результате доля времени, в течение которого данный атом находится вблизи вакансий, соответственно увеличивается по сравнению с временем в отожженном материале. Поэтому частота переходов атомов возрастает, а энергия, необходимая для такого перехода, остается той же самой. Нельзя априори исключать возможность того, что дислокации, образующиеся в процессе деформации, также ускоряют старение. К настоящему времени этот вопрос еще не выяснен, за исключением случаев, когда дело касается типичных процессов *зарождения* (см. гл. 20).

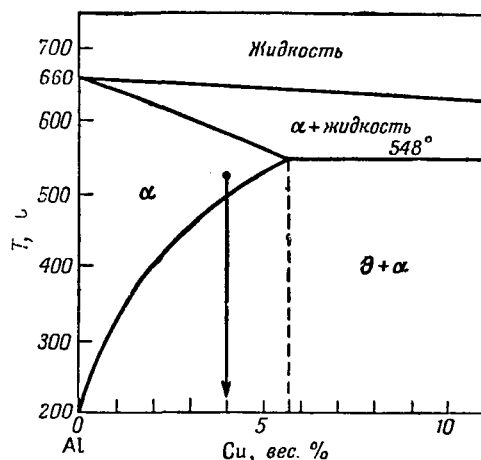
В связи с вышеизложенным опишем следующие опыты. Де Сорбо и Тернбалл [39] изучали кинетику образования выделений свинца в образцах из твердых растворов свинец — олово, имеющих форму шариков небольшого диаметра. Они обнаружили, что скорость образования выделений в шариках диаметром менее 40 μ , которые практически не содержат структурных дефектов, равна нулю. Однако с помощью пластической деформации или путем искусственной коагуляции шариков скорость распада можно довести до нормальной величины, присущей большим образцам материала.

Облучение быстрыми частицами, особенно быстрыми нейтронами, часто ускоряет процессы выделения даже в большей степени, чем деформация. Известны многочисленные примеры (такие, как ускорение старения пересыщенных сплавов Cu—Be в результате облучения нейтронами), которые можно объяснить или избыточной концентрацией вакансий, или ускоренным зарождением выделений. Иногда под влиянием облучения наблюдаются даже *фазовые превращения*, которые при данной температуре обычно не происходят. Сплав молибдена с 9% урана, облученный при 100° C, частично превращается из смеси ромбической α - ϵ -фазы, стабильной при комнатной температуре, в кубическую γ -фазу, хотя последняя в обычных условиях является стабильной только при температурах выше 600° C. Коттрел [14] объяснял это не ускорением диффузии, а *возбуждением* решетки молибдена в пиках смещения, вызываемых делением ядер урана под действием нейтронов. При низких температурах облучения смещенные атомы в пиках не могут диффундировать и после «возбуждения» оседают в положениях с максимальной энтропией, которые представляют собой правильную кубическую фазу.

Установлено также, что под влиянием облучения протонами происходят изменения магнитных свойств сплава Cu—2% Fe. Денни [16] объяснял это тем, что при облучении выделения α -фазы железа превращаются в γ -фазу, стабильную при высокой температуре. Возможно, что упомянутый случай является еще одним примером эффекта возбуждения, который имеет место в пиках смещения бринкмановского типа (см. гл. 14). Оккерсе и Гонзер [31] после облучения дейтронами при —180° C сплава галлий — сурьма обнаружили в нем «расплавленные» зоны с большей плотностью (у рассматриваемого материала жидкая фаза является более плотной, чем твердая). Они считают, что этот результат также говорит об образовании пиков смещения бринкмановского типа. Материал вне области пика оказывает на материал, расположенный внутри пика, давление порядка 10^5 атм, что приводит к понижению температуры плавления последнего на несколько сотен градусов. В результате материал может расплавиться уже при комнатной температуре.

3. Зоны Гинье — Престона, старение

Образование зон Гинье — Престона часто имеет очень большое техническое значение; на нем основано упрочнение алюминиевых сплавов типа дюралюминия. Поэтому ниже мы кратко рассмотрим это явление. На фиг. 130 показана схематическая часть диаграммы системы Al—Cu со стороны алюминия. Ниже 400°C CuAl_2 (θ -фаза) с гексагональной структурой должна быть в равновесии с твердым α -раствором. Однако при закалке от температуры ниже 150°C и последующей выдержке в интервале



Фиг. 130. Диаграмма состояния Al — Cu со стороны алюминия.

от 50 до 150°C из пересыщенного твердого раствора вместо θ -фазы образуются *когерентные зоны* (зоны Г. П. 1), обогащенные медью, в результате чего наблюдается заметное упрочнение. На основе характерного вида лауэграмм Престон [34] и Гинье [23] независимо пришли к выводу о том, что эти зоны представляют собой пластинки с плоскостью куба в качестве габитусной плоскости, причем толщина этих пластинок равна одному или нескольким межатомным расстояниям. Их поперечные размеры составляют около 100 или менее межатомных расстояний. Более тщательные наблюдения показывают, что можно различить по крайней мере три типа пластинообразных выделений, которые могут образовываться в закаленном сплаве (при различных температурах старения). Эти фазы называют Г. П. 1, Г. П. 2, или θ'' и θ' соответственно в той последовательности, в какой они образуются при распаде. Третья фаза получается в виде пластин гораздо больших размеров, чем в случае первых двух фаз, которые дают только «зоны». В системе алюминий — серебро указанных дополнительных усложнений нет, и в аналогичных условиях образуются зоны только одного типа, а именно *сферические*. Вопрос о содержании меди в зонах Г. П. 1 системы Cu—Al является спорным. Гинье и Престон считают, что эти зоны состоят почти из чистой меди. Ягодзинский и Лавес [27], напротив, утверждают (основываясь на максимально возможном диффузионном потоке), что в течение рассматриваемого времени старения могут образовываться зоны, содержащие самое большое только 10% меди. В этом случае можно ожидать, что упругие искажения решетки будут невелики. Более вероятной является первоначальная оценка Гинье, когда он делал дополнительное предположение о том, что в процессе образования выделе-

ний скорость диффузии атомов меди значительно увеличивается. Параметры диффузии, полученные экстраполяцией к низким температурам, удовлетворительно описывают скорость образования стабильной θ -фазы, однако они являются слишком малыми (меньше в 10^7 или более раз), чтобы объяснить скорость образования зон Г. П. 1. Экспериментально обеднение медью областей матрицы вблизи зон обнаружено не было, так что нет оснований объяснять чрезвычайно большую скорость образования зон с помощью *локальной* ускоренной диффузии. (В противоположность этому в сплавах Al—Ag выделения, соответствующие зонам Гинье — Престона, действительно окружены областями материала, в некоторой степени обедненными атомами серебра.) Для дальнейшего знакомства с этим вопросом мы отсылаем читателя к лекции Гинье [24] и к серии статей Кёстера и др. [29].

Обзор возможных причин повышения скорости диффузии при образовании зон Гинье — Престона уже был дан в гл. 18.

Франц и Крёнер [19] отмечали, что дислокации могут играть определенную роль в процессе превращения зон Г. П. 1 в зоны Г. П. 2. Выделения второго типа можно, вероятно, рассматривать как «сверхструктуру» зон Г. П. 1, т. е. как несколько обогащенных медью зон, расположенных слоями одна над другой. Образование такой «сверхструктуры» обусловлено, по-видимому, упругим взаимодействием. Франц и Крёнер подчеркивали сходство между упругим полем медной пластинки в алюминиевой матрице и круговой краевой дислокацией (призматической дислокацией) с вектором Бюргерса, перпендикулярным плоскости (100), в которой она расположена. Когда шесть пластинок меди расположены одна над другой, отклонение параметра решетки примерно равно единичному вектору решетки в направлении [100]. При этом для компенсации поля напряжений на больших расстояниях структура действительно может быть окружена петлей краевой дислокации. Таким образом, имеющиеся в решетке петли краевых дислокаций в принципе могут служить особенно подходящими зародышами для превращения зон Г. П. 1 в зоны Г. П. 2. Образование выделений θ -фазы на дислокациях использовалось для «декорирования» последних в сплавах Cu—Al. Очень хороший пример такого декорирования показан на фото 28.

Упомянутые *когерентные* выделения представляют собой лишь особый случай ориентационно-структурной связи между частицами выделений и материнской решеткой. Существование определенной ориентационной зависимости проявляется часто в образовании структуры *Видманштеттена*, найденной впервые в сплавах Fe—Ni метеоритов. Здесь она возникла в результате мартенситного превращения; однако такие зависимости наблюдаются также и в состаренных сплавах. Барретт [4] объяснял это явление тенденцией пластинчатообразных выделений окружать себя когерентными границами раздела. За подробностями отсылаем читателя к цитированным работам.

4. Упорядочение и разупорядочение¹⁾

Многие сплавы могут существовать как в упорядоченном, так и в разупорядоченном состояниях. Последнее относится только к дальнему порядку, так как ближний порядок никогда не может быть нарушен полностью (Гинье установил, что не может существовать сплава, структура

¹ См. также последние работы, например [42*]. — *Прим. ред.*

которого полностью разупорядочена). Что касается дальнего порядка, то обычно выше определенной переходной температуры T_c он отсутствует, в то время как при температурах ниже T_c в определенных условиях он может существовать. Хорошо известными фазами, в которых наблюдается упорядочение, являются AuCu, AuCu₃, β-латунь (Cu—Zn), FeCo, Ni₃Mn, Fe₃Al и многие другие. Поскольку превращение из полностью разупорядоченного состояния в упорядоченное никогда не происходит резко, целесообразно ввести *параметр степени дальнего порядка S*. В бинарном сплаве АВ этот параметр может быть определен как

$$S = \frac{n_A - p_A}{1 - p_A}, \quad (21.1)$$

где n_A — доля атомов сорта А, которые занимают узлы решетки, действительно предназначенные атомам А в состоянии полного упорядочения, а p_A — атомная концентрация компоненты А. При полном упорядочении $n_A=1$ и $S=1$; при полном разупорядочении $n_A=p_A$ и $S=0$.

Степень упорядочения обычно определяется с помощью *сверхструктурных* линий на рентгенограммах. Можно показать, что структурный фактор для этих линий, который определяет их интенсивность, пропорционален параметру S :

$$\text{Интенсивность} \sim F^2 = S^2 (f_A - f_B)^2, \quad (21.2)$$

где f_A и f_B — атомные факторы рассеяния для атомов А и В соответственно. Таким образом, измерение степени дальнего порядка не вызывает особых затруднений. Однако для ближнего порядка этот вывод неверен.

Степень дальнего порядка S в равновесных сплавах с увеличением температуры уменьшается или плавно (фазовый переход 2-го рода), или дискретным образом (переход 1-го рода). В сплавах Cu₃Au и Ni₃Fe при температуре на 50° ниже критической разрушается уже несколько десятков процентов порядка. Это означает, что здесь имеет место кооперативное явление: стремление к разупорядочению возрастает с увеличением беспорядка, пока при определенной температуре не наступает катастрофическое изменение. Однако в сплавах CuZn и Fe₃Al порядок исчезает при температуре T_c совершенно внезапно (слабое уменьшение наблюдается при более низких температурах).

Упорядочение сопровождается значительным изменением энергии, и поэтому состояние порядка влияет на теплоемкость сплава. Кроме того, упорядочение сильно влияет на электрические, магнитные и механические свойства, которые, однако, в общем случае зависят от S не линейно. Указанное влияние на различные свойства сплавов является очень полезным, так как оно позволяет изучать *кинетику* упорядочения с большой точностью.

Скорость превращения при охлаждении значительно отличается от случая к случаю: β-латунь (Cu—Zn) упорядочивается чрезвычайно быстро при охлаждении через критическую температуру, фактически скорость превращения не удается даже измерить (и неупорядоченное состояние не поддается «замораживанию» при закалке.—*Ред.*). Для сплава Ni₃Mn, напротив, для установления равновесной степени порядка требуется выдержка в течение многих дней при температуре чуть ниже критической.

Кинетика упорядочения описывается с помощью полупериода τ , т. е. времени, в течение которого наблюдаемые физические свойства изменяются наполовину. В общем случае оказывается, что температурная зави-

симость τ определяется энергией активации W :

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{W}{kT}. \quad (21.3)$$

Иногда энергия активации почти совпадает с энергией активации для диффузии одной из компонент. Последнее свидетельствует о том, что в основе изменения состояния лежит простой диффузионный процесс. Примером сплавов такого типа может служить CuAu . Однако в случае Cu_3Au с помощью измерения электросопротивления установлено, что упорядочение происходит в два этапа, которые, по-видимому, не связаны с простыми диффузионными процессами. Благодаря сильной температурной зависимости времени τ обычно можно получить разупорядоченные сплавы при температурах ниже критической. Для этого их необходимо закалить достаточно быстро от температур выше критической.

Кинетика упорядочения, а также и само состояние порядка могут быть сильно изменены закалкой, пластической деформацией и облучением. Это опять-таки связано с образованием дефектов, которые увеличивают скорость превращения и которые уже сами по себе создают некоторый беспорядок. С соответствующими примерами мы уже встречались (см. гл. 15). Еще одним примером может служить сплав Cu_3Au ($T_c = 380^\circ \text{C}$), в котором после закалки от 600 до 150°C обнаруживается увеличенная скорость упорядочения, обусловленная «замороженными» вакансиями. То же самое получается и при γ -облучении образцов Cu_3Au [17].

С другой стороны, в упорядоченных сплавах кинетические свойства дислокаций иногда заметно отличаются от их свойств в разупорядоченных сплавах или чистых металлах. Это обусловлено тем влиянием, которое оказывают движущиеся дефекты на локальное состояние порядка (см., например, гл. 10 о механизме Фишера по упорядочению сплавов).

Миграция вакансий может привести к увеличению степени порядка в разупорядоченном сплаве, находящемся при температуре ниже критической. Поэтому в сплавах, которые обнаруживают дальний порядок, влияние точечных дефектов и дислокаций на такие свойства, как электросопротивление, может быть иным, чем в чистых металлах. Хотя воздействие этих дефектов на электросопротивление за счет рассеяния электронов в сплавах и чистых металлах может быть сравнимым, вызываемые этими дефектами изменения порядка могут полностью маскировать картину рассеяния носителей заряда. Так, например, оказывается, что пластическая деформация сплава $75-25 \text{ Ag-Pd}$ приводит к уменьшению электросопротивления при -180°C [1]. В результате отжига закаленного или облученного сплава электросопротивление может очень сильно измениться, так как вместе с исчезновением вакансий происходит частичное восстановление порядка. Облучение при температуре ниже T_c также может увеличить или уменьшить (в зависимости от первоначального состояния порядка в сплаве) электросопротивление.

Поскольку электросопротивление упорядочивающихся сплавов обычно очень чувствительно к состоянию порядка, а последнее нарушается при образовании точечных дефектов, эти сплавы исключительно чувствительны к наличию в них точечных дефектов (например, таких, которые получаются в результате облучения). Поэтому этим вопросам посвящены многочисленные эксперименты. (Более подробно см. обзор Глена [22].)

Сигел [37] обнаружил, что упорядоченный сплав Cu_3Au под влиянием облучения нейтронами из реактора при низких температурах чрезвычайно быстро *разупорядочивается*. При этом скорость разупорядочения достигает такой большой величины, что ее невозможно объяснить с по-

мощью беспорядка, создаваемого только смещениями атомов. По-видимому, на степень порядка здесь оказывают существенное воздействие тепловые пики, а возможно, и пики смещения. Иногда эти результаты рассматривают как подтверждение теории Бринкмана о пиках смещения.

Путем сравнения изменений электросопротивления в упорядоченных и разупорядоченных сплавах одного и того же состава, облученных равными дозами, можно оценить степень беспорядка, получаемого в первом случае. Таким путем Зейтц и Кёлер [36] на основании результатов Бринкмана и др. [11] пришли к выводу, что число атомов, разупорядочивающихся на один смещенный атом, не равно, как это ожидалось, по порядку величины единице, а несколько превышает 100 (облучение протонами с энергией 9 Мэв). На основе теории, предложенной Зейтцем, об ускорении диффузии вблизи и внутри тепловых пиков (см. гл. 14, § 2) можно объяснить увеличение этого числа только примерно в 10 раз (в крайнем случае в 40 раз). Эта трудность разрешается, если учесть соударения с *замещением* (см. гл. 14, § 2, п. 2), которые могут иметь место, когда энергия ударяющего атома меньше энергии смещения, но достаточно высока для того, чтобы вытолкнуть другой атом и занять его место. Для объяснения наблюдаемого расхождения в скорости разупорядочения необходимо, чтобы выбитый атом перемещался на 10 межатомных расстояний. Это число является, по-видимому, вполне приемлемым. В случае сплава Ni_3Mn , который был изучен Ароным [3], требуемое перемещение «замещенного» атома составляет всего лишь несколько межатомных расстояний. Зейтц предложил другое возможное объяснение, основанное на учете «пиков пластичности»; в таких пиках имеются дислокации, которые при своем движении вызывают разупорядочение в больших объемах. Конечно, не исключено, что вклад точечных дефектов в электросопротивление частично упорядоченных сплавов (даже в таком простом случае, как Cu_3Au) значительно отличается от их вклада в чистых металлах. Такое различие может также влиять на величину упомянутого выше эффективного числа разупорядоченных атомов.

Для дальнейшего знакомства с вопросом влияния облучения на сплавы следует обратиться к обзору Зейтца и Кёлера [36]. Зависимость *механических* свойств сплавов от дефектов уже обсуждалась в гл. 9 и 10. Теоретическое рассмотрение геометрии частичных дислокаций в сплавах можно найти в книге Фриделя [20]. Эффектов ближнего порядка мы совершенно не касались, так как они слишком сложны для краткого рассмотрения (по этому вопросу см. работу Дамаска, описанную в гл. 15).

УСТАЛОСТЬ И РАЗРУШЕНИЕ

Рассмотренные до сих пор дефекты решетки не приводили к нарушению сплошности материала в целом. Теперь мы обратимся к более сильным эффектам, которые также вызываются дефектами, а именно к разрушению (хрупкому или вязкому) в результате деформирования и к разрушению при усталости. Теория этих явлений, основанная на представлениях о дефектах решетки, находится в начальной стадии развития, а имеющийся огромный экспериментальный материал касается характеристик применяемых в технике материалов. Поэтому в настоящей книге, посвященной в основном фундаментальным свойствам дефектов решетки, эти вопросы излагаются кратко.

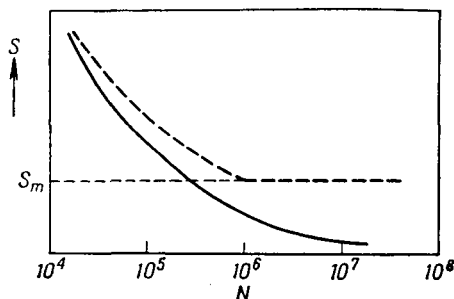
§ 1. Усталость

Усталостью называют разрушение металлов при их циклическом нагружении в течение определенного (большого) числа циклов, причем амплитуда прикладываемых напряжений меньше предела текучести при статическом нагружении. Усталостному разрушению особенно подвержены вращающиеся и вибрирующие части машин. Усталость является одной из наиболее часто встречающихся, хотя и наименее понятных причин аварий в авиации и на транспорте.

Сопrotивление металла усталости обычно характеризуется так называемой SN -кривой (кривой усталости), которая описывает зависимость числа N циклов напряжений до разрушения от амплитуды приложенных напряжений S (фиг. 131). Такую кривую следует рассматривать как среднюю, основанную на большом числе испытаний с значительным разбросом результатов в каждом отдельном случае. Иногда вместо плавной зависимости, показанной сплошной кривой на фиг. 131, получается менее плавная кривая (например, для многих сталей; см. пунктирную кривую). В этом случае может быть определен *предел усталости или выносливости*, ниже которого материал может, по-видимому, выдерживать любое число циклов без образования трещин или разрушения.

При испытаниях на усталость, проводимых выше предела усталости (если он существует), наблюдается определенная величина пластической деформации, несмотря на малую амплитуду напряжений. Об этом можно судить по видимому образованию линий скольжения и других следов на поверхности образца, например таких, которые обусловлены интерес-

ным явлением *экструзии* (см. ниже). Иногда линии скольжения образуются даже при напряжениях ниже предела усталости. Картина линий скольжения при усталости отличается от картины, получающейся при деформировании в одном направлении, а именно в первом случае линии скольжения более грубые и расположены реже. Если амплитуда напряжений близка к пределу текучести в исходном состоянии, материал при



Ф и г. 131. Схематические SN -кривые усталости.

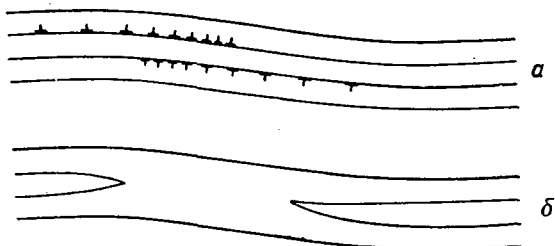
Кривые иллюстрируют зависимость максимальной амплитуды напряжения S , которую длительно выдерживает материал, от числа циклов (выносливости) N . На пунктирной кривой, характерной для технической стали, обнаруживается предел усталости S_m .

испытаниях на усталость быстро упрочняется в процессе первых 1000 или 10 000 циклов. После этого кривая напряжение — деформация больше не изменяется, но картина линий скольжения становится особенно плотной. Полосы скольжения непрерывно увеличиваются по ширине, пока в конце концов из одной или нескольких полос не разовьется трещина. Видно, что пластическое течение сильно локализовано, и поэтому по интегральным свойствам, присущим образцу в целом (как, например, электросопротивление), трудно судить о развитии усталостного разрушения. Обещающим экспериментальным методом, дающим представление о происходящих при усталости *внутренних* процессах, является измерение внутреннего трения (которое представляет собой в известном смысле родственное явление), обусловленного наличием дислокаций.

Заключительная стадия процесса усталостного разрушения состоит в распространении усталостной трещины на все сечение образца. Обычно трещина направлена вдоль плоскостей скольжения, в которых она образовалась. Именно в этих плоскостях приведенное скалывающее напряжение наибольшее и скольжение начинается на первых стадиях процесса усталостного разрушения. Стадия распространения трещины часто занимает значительную долю общего времени испытания на усталость; в некоторых случаях трещины образуются в зачаточном состоянии уже в течение первых 10 или 20% общего времени разрушения. В конце испытания можно видеть сотни трещин, которыми усеян образец.

Подробное обсуждение экспериментальных особенностей усталости было дано недавно в обзоре Томпсона и Уодсворта [23]. Существует ряд гипотез о *происхождении* усталостных трещин (обсуждение вопроса о *распространении* трещины мы оставляем до следующего параграфа). В одной из теорий сделана попытка объяснить наблюдаемые явления напряжениями возле скоплений дислокаций; эта теория в общих чертах напоминает теорию разрушения Стро [20—22], которая описывается в следующем параграфе. Мотт [15] возражал против применения представлений о скоплениях к проблеме усталости. Он утверждал, что такие скопле-

ния могут образовываться только на *концах* линий скольжения, где движение дислокаций задерживается границами зерен. Однако экспериментально обнаружено, что при усталости трещина образуется путем постепенного расширения грубой линии скольжения. Можно себе представить, что дислокации в такой линии скольжения под действием знакопеременного напряжения непрерывно перемещаются вперед и назад. При этом они непрерывно порождают вакансии и межузельные атомы точно таким же образом, как и при обычной пластической деформации. Дислокация, содержащая в единице длины j ступенек, при движении на расстояние L создает примерно Lj/b дефектов на единицу длины. Если считать, что $j=10^4 \text{ см}^{-1}$, то в общем случае дислокации достаточно сделать всего лишь около 10^4 циклов, чтобы каждый атом в плоскости скольжения был вытолкнут со своего места по крайней мере 1 раз. При этом, конечно,



Ф и г. 132. Схематическая модель образования трещины из двух групп дислокаций противоположного знака, расположенных на соседних плоскостях скольжения.

многие атомы только поменяются местами, но все же можно ожидать, что после упомянутого числа циклов вблизи линии скольжения будет иметь место заметное нарушение порядка. Такие области будут обязательно расширяться, чтобы уменьшить упругие искажения, созданные в окружающей решетке. Мотт предполагал, что, когда область с нарушенным порядком становится достаточно широкой, происходит самопроизвольная перекристаллизация (даже при низких температурах). Последняя сопровождается возникновением больших растягивающих напряжений, перпендикулярных к полосе скольжения, которые могут в свою очередь привести к зарождению трещины. Возможно также, что из образовавшихся точечных дефектов остаются только вакансии, а межузельные атомы мигрируют (вследствие того, что их энергия миграции меньше, чем у вакансий; см. гл. 15). Остающиеся вакансии могут соединяться в полости, наличие которых практически приведет к тем же последствиям.

Фудзита [9] в известной мере согласовал представления о напряжениях от скоплений дислокаций и о накоплении дефектов. Он указал, что в результате взаимодействия двух скоплений дислокаций на соседних плоскостях может раскрыться микротрещина шириной в несколько ангстрем (фиг. 132).

Интересно отметить, что некоторые усталостные трещины, по-видимому, образуются преимущественно у поверхности образца или на границах зерен, особенно если испытания проводятся при высоких температурах и напряжениях. Казалось бы, что в этих условиях релаксация напряжений и диффузия вакансий должны проходить особенно легко, и, следовательно, следует ожидать, что поверхностные трещины будут *захлопываться* сразу же после их образования. Мотт пытался объяснить,

наличие устойчивых поверхностных трещин влиянием растворенных газов, благодаря которым трещины остаются открытыми. Преимущественное образование трещины на поверхности может быть связано и с тем, что критические скалывающие напряжения для поверхностных источников дислокаций меньше, чем для источников внутри кристалла (см. гл. 3).

Очень своеобразное явление, наблюдаемое на усталостных образцах, носит название *экструзии*. Оно заключается в том, что области поверхности, лежащие в пределах полосы грубого скольжения, выступают над окружающим их материалом. Наблюдается также и обратное явление, а именно образование узких впадин в полосах скольжения. Оно получило название *интрузии*. Коттрел и Халл [6] показали, что экструзия и интрузия встречаются примерно одинаково часто (при усталостных испытаниях меди) и что для их появления не требуется термической активации: они легко образуются даже при 20° К. Авторы [6] предложили механизм этого явления, который заключается в *последовательном* скольжении в двух пересекающихся полосах скольжения на поверхности. В течение чередующихся полупериодов активными являются две сменяющиеся друг друга системы скольжения. Положение последовательных ступенек скольжения на поверхности от одной системы скольжения непрерывно меняется вследствие взаимодействия с другой системой, и наоборот. Таким образом, на поверхности образуются неровности, которые могут иметь характер экструзии или интрузии. Образование впадин при интрузии, которые фактически можно рассматривать как начинающиеся трещины, считается одним из источников окончательного разрушения при усталости. Мотт [16] также подчеркивал близкую связь между экструзией и разрушением при усталости. В качестве альтернативы модели [6] он предложил объяснение на основе поперечного скольжения периодически перемещающихся винтовых дислокаций.

В настоящее время еще не ясно, в какой степени можно считать ответственными за усталостное разрушение различные явления, такие, как образование вакансий, скопление дислокаций (возможно, с участием поперечного скольжения) и механическое перемещение материала. Вполне возможно, что относительная роль этих механизмов сильно зависит от частоты, температуры и типа металла. Видимо, можно быть уверенным в том, что вакансии и межузельные атомы играют известную роль, по крайней мере в некоторых случаях. Мак-Каммон и Розенберг [14] испытывали образцы меди, предварительно подвергнутые действию циклической нагрузки при 20 и 100° С. Оказалось, что первые из них имеют большие напряжения течения, чем вторые. Однако если первые образцы подвергнуть отжигу при 100° С, устранив вакансии, то они будут иметь такие же кривые напряжение — деформация, как вторые. Более полные сведения о влиянии точечных дефектов на усталость можно найти в докладах конференции, посвященной вакансиям и другим точечным дефектам [24].

Кратко остановимся еще на одной гипотезе. Махлин связывал явление усталости с присутствием в образце трещин еще до испытания. В момент прикладывания нагрузки на концах таких трещин возникнет высокая концентрация напряжений. Это может привести к образованию дислокаций на концах трещин и вызвать распространение последних на все сечение материала. Тепловые флуктуации должны, конечно, содействовать такому процессу, что, однако, противоречит наблюдениям: явление усталости относительно мало зависит от температуры.

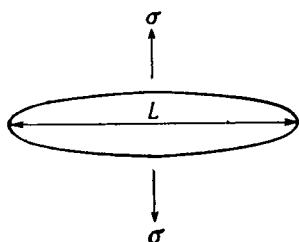
Существенная особенность явления усталости состоит в том, что пластическая деформация при этом протекает в весьма локализованных обла-

стях, где деформация постепенно возрастает без заметного увеличения размеров самих областей. Однако не ясно, может ли гипотеза о заранее существующих микротрещинах действительно объяснить этот факт. Развитие деформации происходит чрезвычайно медленно; за цикл трещины распространяются в среднем только на одно межатомное расстояние [12]. Однако вполне возможно, что деформация является прерывистым процессом, в котором новые линии скольжения образуются сразу целиком совершенно случайно и распространяются быстро, но прерывисто. Недавно дислокационная структура усталостных образцов алюминия была исследована с помощью электронного микроскопа в проходящем пучке [19]. Наблюдалось очень неоднородное распределение дислокаций, что находится в согласии с вышеизложенным.

Таким образом, удовлетворительной теории явления усталости на основе дефектов решетки и их свойств в настоящее время не существует. Ниже мы рассмотрим возможные механизмы «обычного» разрушения; и в этом случае положение ненамного лучше.

§ 2. Разрушение¹⁾

В кристаллических твердых телах можно различить два вида разрушения. *Хрупкое* разрушение, наступающее после малой предварительной пластической деформации или вообще без нее, часто наблюдается у неметаллов и у многих металлов при очень низких температурах (за исключением металлов с гранецентрированной кубической решеткой). Последний



Ф и г. 133. Трещина Гриффита.

случай называют низкотемпературной хрупкостью (хладноломкостью). *Вязкое* разрушение, свойственное большинству металлов в твердом состоянии при обычных и повышенных температурах, происходит в отличие от хрупкого разрушения только после значительной пластической деформации. В то время как хрупкое разрушение в общем не характеризуется определенным напряжением разрушения и даже наступает иногда при довольно низких приложенных напряжениях, вязкое разрушение обычно происходит только в случаях, когда нагрузка выше определенного (довольно высокого) предела (на этом факте основаны измерения таких величин, как временное сопротивление стали и т. п.).

Первая попытка создания теории хрупкого разрушения была сделана Гриффитом [11]. Для объяснения низкой прочности *стекла* (менее 1% теоретической) он предположил, что существуют трещины субмикроскопических размеров (*микротрещины*), которые могут играть роль концентраторов напряжений. Напряжение, возникающее на концах плоской эллипсоидальной трещины диаметром L (фиг 133) в поле растягивающего напряжения σ , перпендикулярного трещине, по порядку величины равно

$$\sigma_m = \sigma \sqrt{\frac{L}{r}}, \quad (22.1)$$

где r — расстояние от конца трещины. Если L не слишком мало, σ_m на расстояниях порядка нескольких межатомных от конца трещины вполне

¹⁾ О температурно-временной зависимости прочности см. работы Журкова и др., указанные в литературе к предисловию редакторов. — Прим. ред.

может оказаться примерно в 100 раз больше приложенного напряжения и, таким образом, достигнуть теоретической прочности (примерно $G/10$; см. гл. 5). В этом случае трещина будет *распространяться* (расти). Критический размер трещины, при котором она будет расти, может быть определен выражением

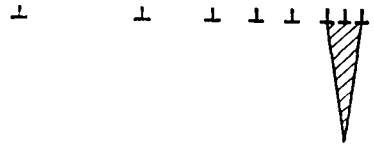
$$L_{кр.} = \left(\frac{G}{10\sigma} \right)^2 b, \quad (22.2)$$

где b означает, как обычно, межатомное расстояние. Трещины размером менее $L_{кр.}$ расти не будут. Обычно критическая трещина имеет длину порядка 1 м и менее.

Если пользоваться представлениями теории дефектов решетки, то гипотетическую трещину следует заменить некоторым *рядом дислокаций*. Хотя разрушение вследствие пустот присуще явлению усталости и наблюдалось в ряде случаев также в минералах, а иногда даже в металлах, например при наличии растворенных газов (водородная хрупкость сварных соединений), тем не менее такие пустоты следует считать исключением из правила.

Наиболее способствующей зарождению трещины конфигурацией дислокаций является скопление дислокаций. В этом случае увеличение напряжения на концах трещины заменяется напряжением от самих дислокаций. Как было показано в гл. 8, число n дислокаций, которые могут скопиться в одной плоскости скольжения у определенных препятствий (например, у барьера Ломера — Коттрела) под действием приложенного напряжения σ , равно

$$n = \frac{2L\sigma}{Gb}, \quad (22.3)$$



Фиг. 134. Образование трещины в вершине скопления дислокаций.

где L теперь обозначает длину скопления. В результате напряжения в головной части скопления оказываются в n раз больше напряжений от первой дислокации. Когда эти напряжения достигнут величины теоретической прочности, скопление будет порождать трещину (фиг. 134). Согласно Стро [20, 21] и Петчу [18], это произойдет при выполнении условия

$$\tau \approx \frac{G}{3} \sqrt{\frac{b}{L}}. \quad (22.4)$$

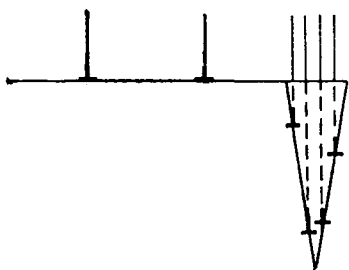
Полученная формула отличается от выражения (22.2) только численным коэффициентом.

Фридель [8] подробно описал механизм развития трещины из скопления дислокаций в результате превращения дислокаций скопления в так называемые «раскалывающие» дислокации¹⁾ — линейные ступени, вдоль которых происходит разделение двух поверхностей кристалла. Когда раскалывающие дислокации «переползают» вдоль по трещине и расширяют ее, другие дислокации скопления могут подходить ближе к барьеру и создавать последующие раскалывающие дислокации.

Фишер [7] обратил внимание на другой механизм, посредством кото-

¹⁾ Оси «раскалывающих» дислокаций представляют собой края гипотетических атомных плоскостей, заполняющих объем трещины и обрывающихся по мере сужения трещины (см. фиг. V). — Прим. ред.

рого пластическая деформация может привести к появлению микротрещин. Этот механизм тесно связан с образованием цепочек вакансий или межузельных атомов при движении пересекающихся винтовых дислокаций. Действительно, если движущаяся винтовая дислокация пересечет *неподвижную* винтовую дислокацию, перпендикулярную к плоскости скольжения первой, то вместо ряда отдельных вакансий может образоваться непрерывная трещина атомных размеров. В обычных условиях трещина будет устойчивой, однако при наличии достаточно большого нормального напряжения на плоскости скольжения движущейся дислокации



Фиг. V.

она может распространяться. Расчет показывает, что это напряжение действительно равно по порядку величины напряжению, наблюдаемому при разрушении металлических монокристаллов. Механизм Физера может действовать только при относительно низких температурах, когда образовавшиеся «атомные» трещины сразу же не рассасываются путем диффузии вакансий.

Фридель [8] отметил другое, противоположное влияние пересекающихся винтовых дислокаций, а именно их роль в качестве препятствий при скольжении дислокаций, составляющих скопления. С помощью этого механизма он объяснил зависимость от степени предварительного наклепа особого вида хрупкого разрушения монокристаллов, называемого *сколом*. Скол представляет собой результат хрупкого разрушения по *одной* (или нескольким) плотно упакованным плоскостям решетки на заметные расстояния; в металлах это особенно легко наблюдается в тех случаях, когда скольжение может проходить лишь в ограниченном числе систем скольжения, как, например, в монокристаллах цинка.

Сильный наклеп создает такое значительное число пересечений винтовых дислокаций, что образование больших скоплений в большей или меньшей степени затруднено. Если же скол тем не менее имеет место, то поверхность скола уже не гладкая, а содержит ступени (так называемые *ручьи*), которые являются следствием наличия винтовых дислокаций, перпендикулярных к поверхности скола. Экспериментально эта идея была подтверждена в работе Гилмана [10].

Стро [22] развил теорию разрушения, *не требующую* существования скоплений дислокаций. Он рассмотрел малоугольную наклонную границу, которая обрывается внутри кристалла. Как уже отмечалось в гл. 4 и 19, эта конфигурация является кристаллографическим аналогом дислокаций Вольтерра поворотного типа (случай *ж* на фиг. 29). В этом случае на конце границы образуется высокая концентрация напряжений, величина которых была оценена Фриделем [8]. Упомянутые напряжения зависят от угла разориентации и становятся равными теоретической прочности, когда этот угол достигает $\sim 5^\circ$. При этом стенка дислокаций порождает трещину.

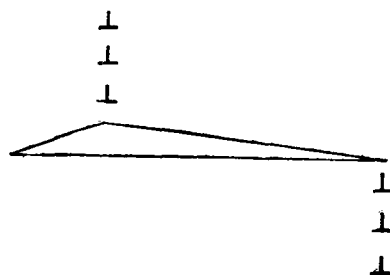
Обрывающаяся стенка может образоваться из сплошной в том случае, если последняя перемещается и часть ее задерживается препятствием. Гилман [10] показал, что в монокристаллах цинка раскалывающая трещина действительно может образоваться описанным путем ¹⁾.

¹⁾ См. схему фиг. VI.— *Прим. ред.*

Во всех теориях хрупкого разрушения наиболее важным является вопрос о *распространении* трещины. Необходимые для этого условия рассматривались многими исследователями и обсуждались в обзоре Стро [21].

Для образования скоплений, размер которых обеспечивает осуществление хрупкого разрушения, во всех случаях требуется небольшая пластическая деформация. Когда размеры этих скоплений таковы, что во время деформации возникают препятствия для образования трещин (например, описанное выше пересечение винтовых дислокаций или иные), металл деформируется пластически, не разрушаясь до тех пор, пока все возрастающая концентрация дислокаций не приведет к нарушению сплошности материала. В этом случае разрушение будет вязким.

Большей частью наступление окончательного момента разрушения ускоряется за счет локальной неоднородности пластической деформации на более поздних ее стадиях. Эта неоднородность приводит к образованию хорошо известной шейки, внезапно появляющейся при растяжении.



Ф и г. VI.

Как будет разрушаться кристаллический материал — вязко или хрупко, зависит от ряда факторов, таких, как величина зерна, содержание примесей и т. д. Для разрушения необходимо образование скоплений подходящих размеров, содержащих от нескольких сотен до тысячи дислокаций (этот вывод прямо следует из теории Стро — Петча — Фриделя). В чистых монокристаллах это не всегда возможно из-за отсутствия препятствий и разрушение происходит только после образования большого числа других дислокаций по всему кристаллу (вязкое разрушение). И лишь в тех случаях, когда пластическое течение само по себе затруднено, как, например, в большинстве кристаллов минералов или в металлах с примесями, разрушение может происходить путем скола без видимой предварительной деформации. К этому же могут привести такие процессы, как, например, двойникование, которые создают препятствия для движения дислокаций. Обычно хрупкое разрушение происходит в случае, когда движение дислокаций или их генерация источником затруднена. В этом отношении примесные атомы играют весьма важную роль, поскольку они могут блокировать источники дислокаций.

Таким образом, если пластическая деформация затруднена и имеются достаточно сильные препятствия, например границы зерен, задерживающие те дислокации, которые все-таки испускаются, то создаются условия для хрупкого разрушения. Именно этим и объясняется, согласно Фриделю, хорошо известная низкотемпературная (ниже 50° — 100° К) хрупкость поликристаллов железа и ферритных сталей, содержащих небольшие количества углерода. При низких температурах углерод блокирует большинство источников дислокаций, а границы зерен способствуют образованию скоплений. В то время как Фридель подчеркивал важную роль *примесей* в этом отношении, Петч [18] отмечал, что *величина зерна* в равной степени является определяющим фактором, причем не только за счет наличия границ. В самом деле, из формул (22.3) и (22.4) следует, что раскалывающее напряжение σ_c обратно пропорционально корню квадратному из размера скопления дислокаций, т. е. из среднего размера зерна в поликристалле. Имеется еще третий фактор, который также не следует недооценивать, а именно сама *кристаллическая структура*. Хладноломкость при -196° С

наблюдалась только в металлах с объемноцентрированной кубической решеткой (за исключением ванадия и тантала) и гексагональной плотно упакованной решеткой, таких, как цинк, в то время как металлы с гранецентрированной решеткой являются пластичными. Иногда это объясняют следующим образом: в объемноцентрированной решетке атомы примесей взаимодействуют упруго как с краевыми, так и с винтовыми дислокациями, в то время как в гранецентрированной кубической решетке такого взаимодействия с винтовыми дислокациями нет (см. гл. 9). Следовательно, блокирование дислокаций атомами примесей должно быть более эффективным в объемноцентрированной решетке. Однако это взаимодействие не

является только упругим; кроме того, *чисто* винтовые дислокации в любом кристалле встречаются относительно редко.

Недавно Коттрел [5] развил более полную теорию хрупкого разрушения железа и стали при низкой температуре, в которой обстоятельно рассмотрел влияние кристаллической структуры на геометрию дислокаций. Он предположил, что трещина появляется не вследствие скопления дислокаций, а в результате объединения двух подходящим образом ориентированных краевых дислокаций. Последние образуют новую краевую дислокацию, которая действует как клин вдоль плоскости (001) и приводит таким образом к раскалыванию (этот механизм напоминает механизм образования раскалывающих дислокаций, предложенный Фриделем).

Фиг. 135. Слияние двух скользящих дислокаций, приводящее к образованию раскалывающей дислокации с вектором Бюргерса вдоль [001] в объемноцентрированной кубической решетке (Коттрел [5]).

Последующие скользящие дислокации, приводящие в точку пересечения, увеличивают вектор Бюргерса раскалывающей дислокации, в результате чего в конце концов образуется трещина. (Эта схема критикуется в работе Стро [21].—Ред.)

Схема образования трещины по Коттрелу показана на фиг. 135. Она справедлива только для объемноцентрированных решеток, так как в этом случае может быть получено *уменьшение* упругой энергии за счет дислокационной реакции

$$\frac{a}{2} [\bar{1}\bar{1}1] + \frac{a}{2} [111] \rightarrow a [001].$$

В левой части этого выражения винтовые компоненты двух дислокаций, движущихся в плоскостях (101) и (10 $\bar{1}$) соответственно, взаимно компенсируются. В гранецентрированной решетке такая компенсация невозможна. Коттрел фактически предполагает, что на пересечении плоскостей скользящих вследствие большого вектора Бюргерса дислокации [001] имеется маленькая трещинка. Для распространения этой трещины необходимы определенные напряжения, которые, как можно показать, сравнимы с напряжениями по Грифиту. Если эти напряжения меньше предела текучести поликристалла, то происходит хрупкое разрушение, если же больше — материал деформируется пластически. Поскольку установлено, что предел текучести зависит от величины зерна (см., например, [17]) и, конечно, от температуры, переход от хрупкого разрушения к вязкому при определенной температуре, зависящей, по наблюдениям многих авторов, от величины зерна, в настоящее время может быть описан количественно.

Объем книги не позволяет обсудить большое количество имеющихся экспериментальных данных о влиянии величины зерна и чистоты материала на условия перехода от хрупкого к вязкому разрушению. По-видимому, в настоящее время полуэмпирическая теория Коттрела правильно учитывает влияние как примесей, так и величины зерна (влияние последней определяется через зависимость от нее *предела текучести*).

Джонстон и Гилман [13] подчеркнули, что от *скорости* движения дислокаций, а также от скорости их испускания сильно зависит, будет ли кристаллическое тело хрупким или пластичным. Этот вывод, видимо, относится прежде всего к гетерополярным или гомеополярным кристаллам минералов (см. также гл. 30). Пластичность кристаллов определяется соотношением между скоростями распространения трещины и зарождения пластического течения; вязкое разрушение можно ожидать в случае, когда первая из упомянутых скоростей мала по сравнению со второй. Пластическая деформация, проходящая в районе трещины, создает препятствия (например, пересечение винтовых дислокаций) для дальнейшего роста трещины и, таким образом, еще больше уменьшает скорость распространения последней. Гилман применил свою теорию к интерпретации результатов наблюдений распространения трещины в кристаллах LiF.

В стали хрупкое разрушение при низких температурах в принципе может быть связано с существованием времени задержки течения (см. гл. 9, § 4). Когда при низких температурах это время становится таким большим (порядка 10^{-2} сек при -196°C), что напряжения вблизи распространяющейся трещины возрастают быстрее, чем начинается течение, материал разрушается хрупко. Правильность различных теорий может быть установлена лишь на основе экспериментального материала.

§ 3. Интеркристаллитное разрушение

Трещины могут появляться и обычно образуются на границах зерен или субграницах скорее, чем внутри кристалла. Однако, когда существуют указанные двумерные дефекты, они сами могут стать трещиной. Такое разрушение в отличие от *транскристаллитного* называют *интеркристаллитным* (*межкристаллитным*). В большинстве металлов оно происходит преимущественно при высоких температурах. Один из возможных механизмов интеркристаллитного разрушения был предложен Ченом и Махлином [4]. Если на границе зерна имеется *ступенька*, то она будет мешать скольжению по этой границе. Напряжение на ступеньке может быть растягивающим («ступенька растяжения») или сжимающим («ступенька сжатия»). Если растягивающие напряжения действуют на ступеньку первого типа, образуется трещина, которая впоследствии будет расширяться. Согласно этой точке зрения, на склонность к образованию трещин будут влиять только *скалывающие* компоненты напряжений вдоль границ зерен. Что касается растягивающих напряжений, перпендикулярных к границе, то они не будут приводить к *зарождению* трещин. Однако, как только образуются трещины, присутствие нормальной компоненты может, конечно, ускорить их развитие в ступеньку скола. Эти выводы наглядно подтверждены Ченом и Махлином на бикристаллах меди. С другой стороны, Чжан и Грант [3] наблюдали сильную деформацию (и даже рекристаллизацию) в областях, непосредственно примыкающих к поверхностям интеркристаллитного разрушения (сплавы Zn — Al, деформированные при 280°C), которую трудно объяснить

с вышеизложенной точки зрения. Однако условия испытания (ползучесть) в этом случае весьма сильно отличались от условий опытов с бикристаллами, к тому же проведенных на очень чистой меди.

Обширная дискуссия по теории разрушения и экспериментальные данные, относящиеся к этому вопросу, содержатся в докладах состоявшейся недавно конференции (см. [1])¹⁾.

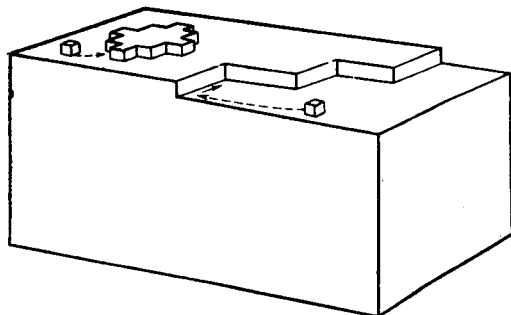
¹⁾ См. также [25*]. — *Прим. ред*

Глава 23

РОСТ И ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛОВ

§ 1. Рост кристаллов с точки зрения теории дислокаций

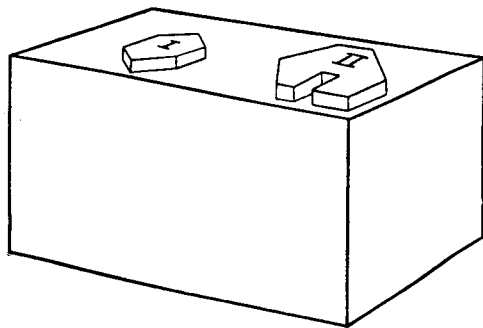
Рост кристаллов из парообразной фазы происходит при давлении пара, которое значительно ниже давления, рассчитываемого по скорости образования зародышей роста на поверхности совершенного кристалла. Такие зародыши схематически изображены на фиг. 136; они состоят из *изломов* в *ступеньках* на поверхности кристалла. Обычная теория роста исходит



Ф и г. 136. Ступеньки с изломами на поверхности кристалла, действующие как возможные зародыши для роста из пересыщенного пара.

из предположения о том, что грани кристаллов с низкими индексами благодаря большой плотности атомов, расположенных в таких гранях, обладают гораздо более низкой поверхностной энергией, чем другие грани. Следовательно, при температуре абсолютного нуля кристалл будет ограничен по возможности ровными плоскостями с низкими индексами, так как это соответствует состоянию с наинизшей энергией. При более высокой температуре атомы непрерывно испускаются и поглощаются поверхностью кристалла, а также могут диффундировать из объема кристалла на поверхность, оставляя внутри кристалла вакансии. Благодаря этому на поверхности кристалла будут непрерывно в большом количестве появляться и исчезать ступеньки и отдельные атомы и кристалл будет ограничиваться также и другими кристаллографическими плоскостями. Если давление пара над поверхностью кристалла увеличивается и становится выше равновесного давления при данной температуре системы, то в среднем большее число атомов будет приходить к поверхности, чем испускаться ею, и кристалл станет *расти*. Однако присоединение нового атома в произвольном месте поверхности, где нет ни изломов, ни ступенек, энергетически очень небла-

гоприятно: свободная энергия присоединения мала, появляется много невыгодных кристаллических граней и атом опять легко испаряется. Атом может остаться в кристалле только в том случае, если при миграции по поверхности он успеет попасть в излом до своего испарения; тогда число свободных граней снова уменьшается до прежнего значения. Таким образом, все изломы будут последовательно заполняться, а все ступеньки двигаться до тех пор, пока поверхность не станет относительно ровной. Рост может продолжаться только в том случае, если на поверхности грани кристалла, ставшей совершенной, будут образовываться новые



Ф и г. 137. Отдельные двумерные зародыши на поверхности растущего кристалла. *I* — зародыш меньше критического размера; в конце концов он испарится; *II* — зародыш больше критического размера; он будет расти, образуя новый монокристаллический слой.

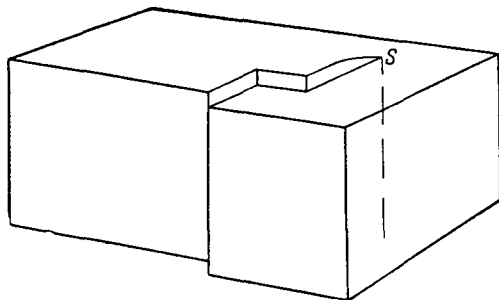
островки абсорбированных атомов таких размеров, что они будут стремиться расти, а не испаряться под действием поверхностного натяжения (фиг. 137). Легко показать, что *критический радиус* R_c такого зародыша зависит от давления пара p следующим образом:

$$R_c = \frac{\gamma a^3}{kT \ln \frac{p}{p_0}}, \quad (23.1)$$

где γ — поверхностное натяжение, a — параметр решетки и p_0 — равновесное давление пара. Зародыш критического радиуса соответствует увеличению поверхностной энергии на $2\pi\gamma a R_c$, и таким образом можно считать, что образование зародышей под действием только тепловых флуктуаций происходит со скоростью, пропорциональной $\exp(-2\pi\gamma a R_c/kT)$, которая обычно предельно мала. Следовательно, согласно этой теории, рост кристаллов с наблюдаемой на практике скоростью будет происходить лишь при пересыщении, большем 25%. На самом же деле рост часто наблюдают при очень малой степени пересыщения, порядка 1% [5].

Чтобы объяснить это несоответствие, Франк рассмотрел вопрос о том, как присутствие *дислокаций* в растущем кристалле влияет на образование зародышей. Как ясно из гл. 3, в месте пересечения поверхности кристалла дислокацией с заметной *винтовой* компонентой, более или менее перпендикулярной к поверхности, существует *незарастающая ступенька* (фиг. 138). Такая ступенька *никогда* не может полностью исчезнуть благодаря добавлению к ней атомов: поскольку точка окончания ступеньки S закреплена, появление новых атомов будет приводить лишь к *вращению* ступеньки. В результате прямая ступенька станет кривой, ибо в начальный момент угловая скорость зависит от расстояния до точки закрепления S ; чем дальше от этой точки, тем больше атомов необходимо добавить, чтобы произо

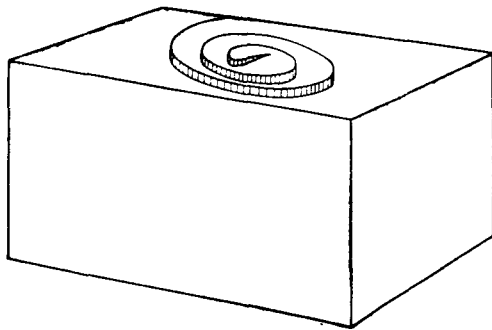
шел поворот на определенный угол. Однако со временем образуется устойчивая форма вращающейся ступеньки. Согласно изложенной теории образования зародышей, в среднем атомы не будут присоединяться к участкам ступеньки с радиусом кривизны, меньшим R_c ; этот процесс будет происходить только у участков ступеньки с радиусом кривизны, большим R_c . Скорость движения такого участка будет меняться с кривизной вследствие



Ф и г. 138. Незарастающая ступенька роста, заканчивающаяся в точке пересечения поверхности винтовой дислокации (или дислокацией с винтовой компонентой, перпендикулярной к поверхности).

Верхняя поверхность становится спиральной, и ступенька не может зарости при добавлении к ней атомов.

изменения равновесного давления пара, и можно вообще показать, что участки с большей кривизной стремятся двигаться медленнее. В результате ступенька превратится в стационарную спираль, которая как целое вращается вокруг дислокации с постоянной угловой скоростью (фиг. 139).



Ф и г. 139. Устойчивая форма вращающейся ступеньки роста — спираль с равноотстоящими витками (на изотропной поверхности).

Такая ступенька приводит к спиральной террасе роста с высотой ступенек, равной винтовой компоненте вектора Бюргерса дислокации, перпендикулярной к поверхности.

Из теории Франка следует, что форма этой спирали может быть приближенно описана, по крайней мере в случае изотропного поверхностного натяжения, следующим выражением (в полярных координатах r, θ):

$$r = 2R_c\theta - v_0t, \quad (23.2)$$

где v_0 — скорость движения *прямой* ступеньки согласно классической теории образования зародышей. Она зависит, конечно (как и R_c), от степени пересыщения пара $\Delta p/p_0$. Если пересыщение мало, v_0 пропорционально, а R_c обратно пропорционально $\Delta p/p_0$ [формула (23.1)]. Так как скорость

роста кристаллов пропорциональна числу полных оборотов спирали в 1 сек, т. е. просто $v_0/4\pi R_c$, то скорость роста по этому *механизму вращающейся ступеньки* приблизительно пропорциональна квадрату степени пересыщения. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными (например, с данными Фольмера и Шульца [15] по скорости роста кристаллов йода из пара).

Линейное расстояние между последовательными витками вращающейся спирали (фиг. 139) равно $4\pi R_c$, что обычно равно ~ 1 м. Следовательно, в результате описанного процесса роста будут образовываться растущие пирамиды или террасы с высотой ступенек порядка одного межатомного расстояния и шагом спирали около 1 м. Ступеньки такого размера обнаружить нелегко. Тем не менее, как хорошо известно, спирали роста точно предсказанной формы, но с гораздо большей высотой ступенек (100 Å или более) наблюдались за последние 15 лет в большом числе кристаллов (несколько случаев такого роста было известно еще 50 лет назад). Описание многочисленных случаев такого роста дано в книгах Варма [14], а также Декейзера и Амелинка [3]¹⁾. Ступеньки большой высоты вызваны тем, что в некоторых кристаллах встречаются дислокации «роста» с очень большими векторами Бюргерса (около 100 Å); в результате возможно микроскопическое наблюдение ступеней роста. Появление таких дислокаций роста обусловлено большими размерами элементарной ячейки (органические кристаллы, подобные парафину) или наличием укрупненных дислокаций, имеющих вектор Бюргерса, во много раз больший параметра решетки (SiC, CdJ₂). Такие дислокации можно рассматривать как тонкие пучки многих отдельных дислокаций, которые соединились в результате действия поверхностного натяжения. Если общая энергия ядер дислокаций на единицу площади сечения такой укрупненной дислокации превышает поверхностную энергию на единицу длины полого цилиндра с радиусом, достаточно большим, чтобы вместить все дислокации, то такое *полое* ядро действительно будет существовать в центре растущей спирали. На самом же деле это может происходить лишь в случае, когда вектор Бюргерса по крайней мере в 4 раза превосходит вектор решетки.

Форма растущей спирали обычно зависит от типа и структуры кристалла, на котором происходит рост. Вследствие изменения скорости роста с кристаллографическим направлением витки спирали часто приобретают форму многоугольника. Выход на поверхность двух (или более) близко расположенных дислокаций может вызвать различные сложные спиральные структуры или даже замкнутые петли ступеней роста (вызванных наличием двух дислокаций противоположного знака); некоторые ступени имеют вид, очень похожий на дислокационную структуру вблизи источника Франка — Рида, другие являются двухзаходными спиралями благодаря двум очень близко расположенным дислокациям одного знака.

Хотя дислокационный механизм может полностью объяснить расхождение между наблюдаемой и теоретической (классической) скоростью роста, вопрос о том, как возникают дислокации, от которых впоследствии растет кристалл, остается открытым. Некоторые стороны этого явления уже разбирались в гл. 3 и 6²⁾.

Задача меняется в зависимости от условий, при которых происходит рост. В случае роста из слабо пересыщенного пара или жидкости хорошо

¹⁾ Одно из первых наблюдений спирального роста кристаллов выполнил советский исследователь Леммлейн [16*]. — Прим. ред.

²⁾ См. также [17*]. — Прим. ред.

применим механизм Франка. Другим технически очень важным процессом роста кристаллов является рост из расплава. (Он также обсуждался в гл. 3.) В этом случае механизм растущей спирали теряет свое значение и должен быть заменен другим.

Многие эксперименты показали, что количество дислокаций в выросшем кристалле в большой степени определяется обстоятельствами, сопровождающими рост (независимо от природы роста). Более подробно этот вопрос рассмотрен в трудах конференции, посвященной росту и совершенству кристаллов [9]. В этих трудах, между прочим, содержится общее изложение предложенной Франком теории роста из расплава, которую мы не будем здесь обсуждать, а также работа Дэша, где рассмотрен ряд возможных механизмов, путем которых в растущем из расплава кристалле могут возникать дислокации. Эти механизмы следующие:

- 1) распространение в растущий кристалл дислокаций, уже существовавших в затвердевшей части кристалла;
- 2) размножение петель дислокаций, достигших границы твердое тело — расплав, под действием температурных напряжений;
- 3) генерация дислокаций благодаря температурным напряжениям поверхностными неоднородностями (на практике этот механизм играет, вероятно, очень важную роль);
- 4) конденсация избыточных вакансий с образованием петель дислокаций (см. гл. 3, 6 и 15);
- 5) сегрегация примесей, что приводит к образованию областей с различными коэффициентами расширения;
- 6) дефекты роста, подобные несовершенной эпитаксии ¹⁾.

В последние годы природа *эпитаксии* привлекла к себе большое внимание. Когда кристалл растет на поверхности другого кристалла с близкой, но не точно такой же структурой, ориентация вновь образующегося кристалла часто строго соответствует ориентации подложки. В этом случае говорят об эпитаксии. Она может распространяться на макроскопическое расстояние, только если на поверхности соприкосновения двух кристаллов случайно встречаются дислокации с подходящим вектором Бюргерса, чтобы устранить общую величину несоответствия между двумя решетками, компенсируя этим внутренние напряжения. Такую поверхность с дислокациями можно непосредственно сравнить с границей зерна [8]. Вектор Бюргерса эпитаксиальной дислокации обычно равен не простому вектору решетки, а определенному вектору плоскости сочленения, которая не обязательно является плоскостью с низкими индексами (хотя во многих случаях это и так).

§ 2. Особые случаи роста

1. Политипизм

С ростом кристаллов посредством дислокационного механизма тесно связан так называемый *политипизм* кристаллов, т. е. правильное периодическое изменение в порядке укладки плоскостей решетки, простирающееся на макроскопическое расстояние без заметного нарушения регулярности. К кристаллам, обладающим весьма заметным политипизмом,

¹⁾ Отметим, что изучение механизмов возникновения дислокаций позволило вырастить большие бездислокационные кристаллы кремния [17*]. — *Прим. ред.*

относятся карборунд и йодид кадмия, т. е. вещества, в которых часто имеются бросающиеся в глаза пирамиды роста. Обращает на себя внимание не просто изменение в порядке укладки слоев, так как оно встречается во многих веществах и даже в металлах с плотно упакованной решеткой; для кристаллов, обладающих политипизмом, характерна исключительно строгая правильность такого изменения, которая может, например, заключаться в том, что на каждой пятнадцатой плоскости решетки происходит изменение структуры. Объяснение этого явления связано с существованием дислокаций, обладающих большими векторами Бюргерса и обнаруживаемых по спиралям роста, которые имеют ступени большой высоты. Очевидно, политипизм непосредственно связан с процессом дислокационного роста в том смысле, что дислокация роста (или, вернее, сочетание укрупненных дислокаций роста) дает расположение слоев с периодом, который во много раз больше вектора решетки. Нарушение упаковки, случайно встретившееся во вращающейся растущей ступеньке, повторяется через каждый полный оборот ступеньки; следовательно, периодичность нарушения равна высоте этой ступеньки.

2. Рост нитевидных кристаллов — усов

Ранее (см. гл. 6) упоминался весьма необычный случай роста кристаллов, а именно выращивание *нитевидных кристаллов*, или *усов*; такой рост возможен для многих металлов и неметаллов и происходит самопроизвольно или в особых искусственно созданных условиях ¹⁾. Очень тонкие усы (диаметром меньше нескольких микрон) обладают интересными механическими свойствами: высокой прочностью на растяжение и большим пределом упругости. На этом основании был сделан вывод, что в нитевидных кристаллах или совсем нет дислокаций, или их только несколько. Недавно было показано, что прочность усов существенно зависит от их диаметра. Большие усы являются «слабыми», подобно обычным кристаллам; усы среднего диаметра (1—10 μ) имеют очень высокий предел текучести, но затем, после того как этот предел превзойден, в них сразу начинается течение при напряжении, сравнимом с напряжением течения обычных кристаллов. В то же время очень тонкие усы пластически совсем не деформируются, а их разрушение происходит при напряжении, близком к теоретической прочности [2] ²⁾. По-видимому, на свойства усов не влияет, содержат ли они одну, несколько дислокаций или в них вообще нет дислокаций; вероятно, важно не то, что они *существуют*, а то, как они *действуют*; действие же дислокаций в первую очередь определяется диаметром нитевидного кристалла.

Было показано, что нитевидные кристаллы растут только в продольном направлении с вершины или с основания, в зависимости от условий выращивания.

Для объяснения роста усов было предложено несколько механизмов. Большинство из них основано на теории дислокационного роста; все они подробно рассмотрены Набарро и Джексоном [10]. Вероятно, наиболее подходящей теорией для объяснения свойств и скорости роста нитевидных кристаллов является теория, в которой развивается первоначальная идея Эшелби [4] и Франка [6], состоящая в том, что рост рассматривается

¹⁾ См., например, обзоры [18*, 19*].— *Прим. ред.*

²⁾ Это утверждение автора относится только к нитевидным кристаллам хлористого натрия. Даже самые тонкие нитевидные кристаллы других веществ (металлов) деформируются пластически [20*].— *Прим. ред.*

по существу как вид «переползания» дислокаций. Упомянутая теория обладает некоторым сходством с полюсным механизмом роста двойников, рассмотренным в гл. 13. Винтовая дислокация заканчивается очень близко от поверхности кристалла и здесь закрепляется, например, атомом примеси. Чтобы достигнуть поверхности, дислокация должна повернуться на прямой угол, а следовательно, стать краевой. Краевой участок дислокации при вращении вокруг точки закрепления, как вокруг полюса, будет описывать спиральную поверхность, так как после каждого оборота происходит подъем этого отрезка дислокации на величину, равную одному вектору решетки. При этом на поверхность выталкивается нитевидный кристалл, если существует подходящая движущая сила, а диффузия (возможно, поверхностная) достаточна, чтобы обеспечить поступление нужного количества вещества к вращающейся дислокации (для образования лишней полуплоскости, которая непрерывно увеличивается в длину). Таким образом, диаметр уса и скорость его роста определяется возможным количеством подводимого вещества. Отравление поверхности образца (окисление) или приложение всестороннего давления к нему значительно ускоряет рост усов; в принципе это легко объяснить на основе механизма роста, происходящего с основания и описанного выше. Были предложены и другие аналогичные дислокационные механизмы роста усов с основания, объединенные в единую теорию Амелинском и др. [1]. Авторы [1] подчеркнули близкое сходство механизма роста усов и представления о *спиральных призматических* дислокациях и *геликоидальных* дислокациях, упомянутых в гл. 3. Следует отметить, что усы, растущие в соответствии с этой теорией, не обязательно содержат винтовую дислокацию вдоль своей оси. Этот вопрос многократно обсуждался. Теория Франка — Эшелби — Амелинкса дает описание роста усов в общих чертах, но при объяснении ряда фактов, например зависимости от давления и ограниченности длины усов, возникают затруднения. Чтобы их преодолеть, в каждом частном случае следует рассматривать и другие факторы.

Известно также несколько примеров роста нитевидных ионных кристаллов, которые можно рассматривать просто как особый случай нормального роста, приводящий к кристаллам очень малых размеров (например, осаждение кристаллов CdS из пара в результате химической реакции). В этом случае не обязательно постулировать существование особого дислокационного механизма. Механические свойства и структура таких «естественных усов» и усов металлов, рассмотренных выше, весьма сходны. Они определяются только малыми размерами кристаллов, как было показано Пирсоном, Ридом и Фельдманом [12], которые нашли, что механические свойства усов кремния, выращенных осаждением из пара, и тонких кристаллов кремния, полученных постепенным травлением, полностью совпадают.

В заключение можно упомянуть очень несовершенные монокристаллы, которые выращивались и изучались Хилшем и его сотрудниками в течение ряда лет. Такие кристаллы получались осаждением на очень холодную подложку и обладали весьма интересными физическими свойствами, связанными с большой степенью структурного беспорядка (например, температура перехода в сверхпроводящее состояние у них увеличилась). Здесь мы не можем более подробно остановиться на этой интересной работе.

Ч а с т ь III

**ДЕФЕКТЫ
В НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КРИСТАЛЛАХ**

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ДЕФЕКТОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

§ 1. Различие между дефектами в металлах и неметаллах

Существует несколько причин, по которым металлы и неметаллы должны рассматриваться отдельно. Наиболее существенная причина заключается в различии структур и основных свойств их дефектов. В металлах межатомные силы связи лишь незначительно влияют на геометрическую структуру дефектов. Электронный газ сильно экранирует имеющиеся нарушения, и в результате влияние дефектов на *электрические* и *оптические* свойства металлов мало. С другой стороны, жесткость решетки значительно ослабляется при наличии дефектов, и, следовательно, *механические* свойства металла существенно меняются.

Неметаллические кристаллы можно разделить на три класса: полярные, или ионные, гомеоплярные, или валентные, и молекулярные кристаллы, в которых силы связи являются силами Ван-дер-Ваальса. (Последняя группа кристаллов не будет рассматриваться в настоящей книге, так как об их механических свойствах очень мало известно.) Электрический заряд точечных дефектов в ионных кристаллах экранирован значительно слабее, чем в металлах. Следовательно, между точечными дефектами, с одной стороны, и ионами и электронами — с другой, имеется сильное электростатическое взаимодействие, приводящее, например, к образованию различных *центров*. Дислокации могут служить источниками точечных дефектов и влиять на их равновесную концентрацию в данной точке. Например, при определенных условиях дислокации влияют на образование центров в кристалле. С другой стороны, на механические свойства они оказывают менее кардинальное действие, чем в металлах (однако пренебрегать ими, конечно, нельзя).

Валентные кристаллы, среди которых много технически важных гомеоплярных полупроводников — элементов и соединений, таких, как германий, кремний, сурьмянистый индий, карбид кремния, — абсолютно хрупки при низких температурах и становятся пластичными только при температурах выше примерно $\frac{2}{3}$ их абсолютной температуры плавления. Подвижность дислокаций в этих веществах сильно зависит от температуры, что непосредственно связано с наличием направленных валентных связей между атомами, которые делают структуру такого типа весьма жесткой. Электронная конфигурация в этих веществах такова, что даже чрезвычайно малая концентрация дефектов оказывает значительное влияние на электрические свойства образцов, изменяя либо число носителей заряда, либо подвижность, скорость рекомбинации (время жизни) и т. д. Следовательно, маловероятно, что наличие дефектов в гомеоплярных кристаллах при нормаль-

ных температурах влияет на механические свойства, однако для электрических свойств, таких, как сопротивление и эффект Холла, их присутствие очень существенно. С другой стороны, некоторые фундаментальные общие вопросы движения дислокаций в кристалле удобно изучать, исследуя механические свойства валентных кристаллов при повышенных температурах. К таким вопросам относятся силы Пайерлса и взаимодействие дислокаций с примесями.

§ 2. Точечные дефекты в ионных кристаллах

Ряд вопросов, рассматриваемых в настоящем параграфе, в какой-то степени уже обсуждался в гл. 1 и 2, однако некоторое повторение неизбежно.

Ионные кристаллы состоят из ионов с разными зарядами, занимающих определенные места в решетке. Друг с другом они взаимодействуют электростатически, причем каждый ион занимает равновесное положение (и, конечно, колеблется около него) в электростатическом поле других ионов. Простые соединения такого типа содержат два сорта равноименных ионов. Щелочногалогенные соединения NaCl , KCl , LiF и т. д. и галогениды серебра AgCl , AgBr и т. д. представляют собой бинарные соединения, наиболее изученные в настоящее время.

Существует общий метод, дающий возможность различать отдельные виды пар дефектов решетки в ионных соединениях. Это различие, малозначительное для металлов, связано с обязательным условием электрической нейтральности, которое всегда должно выполняться — независимо от того, является ли кристалл совершенным или несовершенным. Упомянутое различие наблюдается главным образом между дефектами Шоттки, которые состоят из положительной и отрицательной вакансий, не обязательно расположенных рядом, и дефектами Френкеля, состоящими из пар вакансий и межузельных ионов одного знака. Естественно, что пары межузельных ионов разных знаков могут существовать и вместе (дефект внедрения). Кристалл остается нейтральным, если дефекты встречаются парами любого типа. Это означает также, что образование дефектов при тепловом равновесии происходит парами. Простая формула (2.3) для концентрации точечных дефектов в металлах при тепловом равновесии должна быть поэтому заменена несколько более сложным выражением:

$$c_1 c_2 = \text{const } e^{-U_S / kT}, \quad (24.1a)$$

$$c_1 = c_2, \quad (24.1b)$$

где c_1 и c_2 — концентрации обоих составляющих дефектов и U_S или U_F — энергия образования пары. Из этих выражений получается

$$c_1 = c_2 = \text{const } e^{-U/2kT}. \quad (24.2)$$

Как показали Мотт и Герни [14], множитель перед экспонентой может достигать величины порядка 10^2 — 10^4 , что связано с заметной зависимостью свободной энергии образования вакансий или межузельных ионов от температуры (обычно ионные кристаллы имеют большой коэффициент теплового расширения). Поскольку колебания решетки возмущаются поразному межузельными атомами и вакансиями, множитель перед экспонентой в формуле (24.2) будет, как правило, значительно меньше для дефектов

Френкеля, чем для дефектов Шоттки. Более подробно этот вопрос обсуждался в гл. 2.

Теоретический расчет энергии образования точечных дефектов в ионных кристаллах несколько легче, чем в металлах, так как практически вся эта энергия связана с электростатическими силами, действующими между ионами решетки. Хорошо известный метод расчета величин этих сил в идеальной ионной решетке связан с вычислением постоянной Маделунга α , которая дает электростатическую энергию решетки в единицах e^2/a . Отметим, что прежде всего именно эта энергия требуется для образования дефекта Шоттки. Однако некоторая доля энергии возвращается обратно решетке: часть — благодаря релаксации решетки вокруг вакантного узла, а часть — благодаря поляризации ионных остовов. Чем больше диэлектрическая постоянная вещества, тем упомянутая поляризация больше. Мотт и Литлтон [15] впервые произвели количественную оценку энергий образования и миграции различных дефектов в щелочногалогидных соединениях и в галогидных соединениях серебра. Недавно эти расчеты были уточнены [6, 13]. В табл. 29 приведены теоретические величины вместе с некоторыми экспериментальными данными (указанными в скобках), большинство которых взято из обширных обзоров Зейтца [20, 21] (см. также Зегер [19] и Пратт [17]).

Таблица 29

Теоретические энергии образования дефектов Шоттки и Френкеля U_S и U_F и энергии диффузии Q различных точечных дефектов в некоторых простых ионных кристаллах.

(В скобках помещены известные экспериментальные данные.)

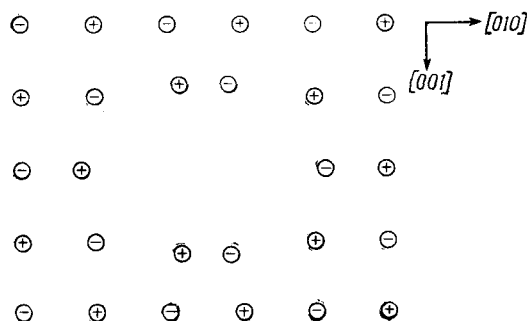
Вещество	U_S , эв	U_F , эв	Q_V^+ , эв	Q_I^- , эв	Q_I^+ , эв
NaCl	1,86 (2,02 [5])		(0,78—0,98 [5])		
NaBr	2,01 (1,71 [5])		(0,80 [18])	($\approx 1,2$ [18])	
KCl	2,08 (2,1 [24]—2,4 [9])		(0,68 [2])	($\approx 2,0$)	
KBr	1,92				
LiF	2,34 (2,7 [8])		(0,65 [8])		
AgCl	1,98	1,4—1,8	0,39		0,10
AgBr		1,1	0,25 (0,08—0,23 [7])		0,11

Для образования дефекта Френкеля положительный или отрицательный ион должен быть удален из своего узла в решетке, а другой ион с зарядом того же знака должен быть помещен в межузлие. Вклад в энергию образования дефекта Френкеля от первого процесса можно рассчитать точно тем же методом, что и в случае дефекта Шоттки, однако оценка вклада от второго процесса требует очень сложных теоретических исследований и дает ненадежные результаты. Поэтому энергия образования дефектов Френкеля точно не известна, даже для щелочногалогидных соединений.

Как уже отмечалось, вокруг точечных дефектов происходит определенное смещение (поляризация) окружающих ионов, которое можно вычислить теоретически; оно равно (в единицах объемного расширения) 6,5% для вакансии положительного иона и 7,2% для вакансии отрицательного иона в NaCl [14]. Ближайшие ионы, окружающие вакантный узел, смещаются от него на эту величину, так как можно считать, что вакансия отрицательного иона несет положительный заряд и, следовательно, оттал-

кивает своих ближайших положительно заряженных соседей, и наоборот. Точно так же наличие межузельного иона вызывает расширение решетки, однако отметим, что расчеты этого эффекта ненадежны. (Дефекты Френкеля не играют большой роли в щелочногалогидных соединениях — единственной группы кристаллов, хорошо изученной теоретически. Кроме того, потенциал короткодействующих межионных сил отталкивания, который важен в этом случае, точно не известен.)

Дефекты Шоттки могут также встречаться в *связанной* форме, например в виде *двойных вакансий*, суммарный заряд которых равен нулю. Согласно оценке Зейтца [21], энергия связи (ассоциации) такой пары с учетом лишь кулоновского взаимодействия равна $\sim 0,9$ эв в NaCl и KCl. Недавний пересчет [6] этой величины дал только 0,6 эв. Упомянутая пара должна быть очень подвижной, причем соответствующая энергия миграции составляет всего 0,5 эв или меньше. Пратт [16] подчеркнул, что



Ф и г. 140. Деформация решетки вокруг нейтральной вакансионной пары в плоскости (100) для структуры хлористого натрия (Пратт [16]).

решетка вокруг такой двойной вакансии деформирована: вдоль направления оси пары смещение соседних ионов больше, чем в направлении, перпендикулярном к оси (фиг. 140).

Связь, характеризующаяся энергией такого же порядка, существует также между вакансиями отрицательных ионов и двухвалентными ионами примесей, встречающимися в решетке. Этот вопрос рассматривается в гл. 25, § 3.

§ 3. Равновесие точечных дефектов в ионных полупроводниках

1. Ионные полупроводники

Как уже отмечалось, существуют многочисленные группы соединений, являющихся по своей природе более или менее ионными, но обладающих, кроме ионной проводимости, также и заметной электронной проводимостью. Эти соединения являются переходными между чисто гетерополярными и гомеополярными веществами, которые будут рассмотрены позднее. Среди них можно назвать многие окиси (NiO, корунд), сульфиды (ZnS, CdS, PbS) и селениды. (Отметим, что *все* чисто ионные кристаллы при повышенных температурах обнаруживают *некоторую* электронную проводимость.) С точки зрения зонной теории для таких «переходных» соединений характерна не очень большая ширина энергетической щели. Другими словами,

энергия, необходимая для перехода электрона от отрицательного иона в полосу проводимости, меньше, чем в большинстве чисто ионных кристаллов, и такой переход в какой-то степени может происходить за счет тепловых колебаний при комнатной температуре (см. § 6).

Одновременное существование многих сортов заряженных частиц определенным образом влияет на расположение и концентрацию носителей заряда и дефектов решетки. Теория точечных дефектов в этих кристаллах (первоначально в двухатомных соединениях) была подробно развита Крёгером и Винком [10, 11]. Хотя эта теория охватывает круг вопросов, не всегда имеющих прямое отношение к теме, в настоящей книге мы тем не менее считаем полезным кратко на ней остановиться ввиду ее важности для физики твердого тела.

Крёгер и Винк рассматривали проблему равновесной концентрации точечных дефектов с физико-химической точки зрения, используя метод расчета скорости химической реакции (по закону действующих масс). Они ввели особые обозначения, которые могут быть использованы для двухатомных соединений. Эти соединения записываются посредством формулы MX , где M — металлический ион, а X — более электроотрицательный элемент.

Различаются три сорта разупорядоченности, обусловленной дефектами. Как уже отмечалось в § 2, всегда выполняющееся условие электрической нейтральности (за исключением областей вблизи поверхности или вблизи дислокаций; см. § 5) требует в чистых веществах существования пар противоположно заряженных дефектов. Компоненты такой пары могут быть или распределены случайным образом, или же быть соседями (связанные пары). Существует разница между:

а) *Разупорядочением по Френкелю*, когда вакансии металла (V_M) существуют вместе с межузельными металлическими ионами (M_i) или X -вакансии (V_X) вместе с межузельными ионами X (X_i).

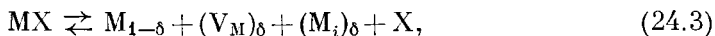
б) *Разупорядочением по Шоттки*, когда вакантные M -узлы (V_M) существуют совместно с вакантными X -узлами (V_X).

в) *Антиструктурным разупорядочением*: в этом случае атомы M занимают узлы X (M_X), а атомы X занимают узлы M (X_M). Разупорядочение такого типа, по-видимому, будет происходить только в тех случаях, когда компоненты кристалла имеют приблизительно одинаковые радиусы атомов и сродство к электрону.

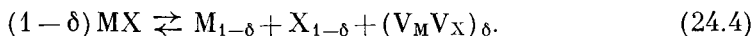
г) *Разупорядочением внедрения*; межузельные атомы M (M_i) существуют совместно с межузельными атомами X (X_i) (встречается редко и здесь рассматриваться не будет). M и X без индексов обозначают атомы, занимающие в решетке нормальные места (узлы).

2. Равновесные реакции

Образование дефектов может быть описано квазихимическими реакциями. Например, образование δ (молярная концентрация) отдельных (металлических) дефектов Френкеля можно записать в следующей форме:



в то время как для образования δ связанных дефектов Шоттки имеем



Согласно закону действующих масс, произведение концентраций различных компонент, участвующих в реакции, зависит от температуры через

постоянную реакции:

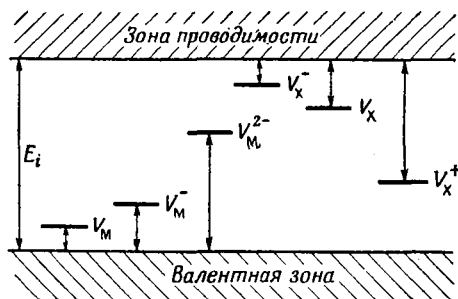
$$K = e^{-\mu/kT} \quad (24.5)$$

(μ — химический потенциал). Обычно $\delta \ll 1$, и, следовательно, концентрация атомов, занимающих нормальные места, заметно не меняется и закон действующих масс относится только к концентрации примесей. Правилам такого же типа подчиняется равновесная диссоциация пар дефектов. Кроме закона действующих масс, необходимо учитывать условие электрической нейтральности. Например, для нахождения различных равновесных концентраций в случае, когда одновременно присутствуют отдельные дефекты Френкеля и отдельные дефекты Шоттки, необходимо решить следующие три уравнения (скобки означают концентрацию):

$$\begin{aligned} [V_M] \cdot [M_i] &= C_F e^{-W_F/kT}, \\ [V_M] \cdot [V_X] &= C_S e^{-W_S/kT}, \\ [V_M] &= [V_X] + [M_i]. \end{aligned} \quad (24.6)$$

Концентрации электронов и дырок (последние можно рассматривать как носители положительного заряда; см. § 6) могут быть получены аналогичным образом.

В веществах, содержащих дефекты, кроме непосредственного перехода из одной зоны в другую, возможен еще переход электрона, связанного



Ф и г. 141. Энергетическая зонная схема электронных дефектных уровней (центров) бинарного полупроводника, содержащего дефекты Шоттки.

с дефектом (*центр окраски*), в зону проводимости, а также переход электрона из валентной зоны (нормальный валентный электрон) в локализованное состояние около дефекта, и наоборот. Схематично такие переходы показаны на фиг. 141, где уровни энергии внутри запрещенной энергетической зоны относятся к различным дефектам, а указанные переходы отмечены стрелками.

Примером перехода первого типа может служить ионизация нейтрального межузельного металлического иона (металлический ион играет роль донора)



Здесь символом $\ominus$ обозначен электрон в зоне проводимости, а точка показывает положительный заряд дефекта (на фиг. 141—144 используются значки «+» и «-»; в обозначениях Крёгера и Винка они характеризуют природу дефектов, а не их заряд).

Переходом второго типа является, например, ионизация отрицательного межузельного атома с образованием нейтрального межузельного атома и электрона



Отрицательно заряженный межузельный атом (обозначенный знаком «'») может стать нейтральным также путем присоединения дырки $\oplus$ из валентной зоны



Вообще можно составить большое число реакций между различными сортами дефектов, а также дырок и электронов, многие из которых осуществляются на практике. Все они при термодинамическом равновесии подчиняются закону действующих масс. Таким образом, для реакции (24.7), например, имеем

$$\frac{n \cdot [M_i]}{[M_i]} = Ce^{-E_D/kT}, \quad (24.10)$$

где n — концентрация свободных электронов, а E_D — энергия диссоциации (ионизации) для реакции. Концентрации дефектов, электронов и дырок (причем последние или расположены внутри энергетических зон, или локализованы у центров) взаимно зависят друг от друга, ибо различные уравнения (24.6), (24.10) и т. д. имеют общие коэффициенты. В результате расчет действительной равновесной концентрации сопряжен с довольно серьезными трудностями. Кроме рассмотренных условий (равновесия и условия электронейтральности), необходимо учесть тот факт, что общее число атомов M в различных возможных состояниях всегда равно общему числу атомов X . Это условие перестает быть справедливым, когда соединение не является чисто стехиометрическим (как, например, в случае аддитивно окрашенных кристаллов; см. гл. 26). В этом случае дополнительно вводят одно или несколько других соотношений, которые соответствуют равновесию с окружающей средой. Мы рассмотрим этот вопрос несколько позднее.

Обычно ионы M_i могут быть легко образованы, т. е. соответствующие им занятые уровни энергии часто лежат близко от дна зоны проводимости. Ионы X_i обычно притягивают электрон, и занятые ими уровни часто лежат также близко от дна зоны проводимости. Аналогично уровни, соответствующие V'_M и M'_X , лежат вблизи валентной зоны, а уровни V_X и X'_M — вблизи зоны проводимости. Однако эти рассуждения носят чисто качественный характер.

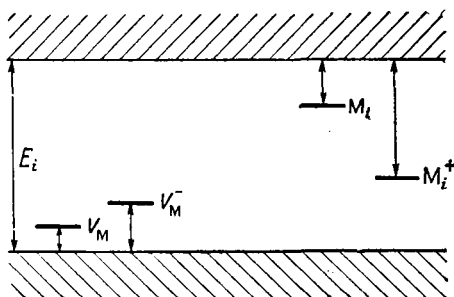
Отклонение от равновесной концентрации носителей заряда и дефектов можно получить при быстром охлаждении (закалка). Когда уровни энергии центров, связанных с дефектами, лежат далеко от края энергетической зоны, система может быть таким способом заморожена в *метастабильном* возбужденном состоянии. Переход к равновесному состоянию происходит только по прошествии большого промежутка времени или после нагрева. В особых случаях рассматриваемый переход может сопровождаться излучением (люминесценция, фосфоресценция).

Вообще говоря, наличие уровней энергии, связанных с дефектами, внутри запрещенной энергетической зоны не приводит к заметной концентрации «свободных» электронов или дырок и, следовательно, к увеличению проводимости, так как уровни, соответствующие противоположно заряженным компонентам дефектов, обычно расположены при-

близительно симметрично относительно краев зоны. Поэтому заполненные уровни находятся всегда ниже середины запрещенной зоны, а незаполненные — выше нее; следовательно, они не ионизированы. Однако в веществах с несимметричным распределением уровней (небинарные соединения) положение может измениться.

3. Расчет концентрации точечных дефектов

Существует приближенный метод расчета, разработанный Браувером [3], позволяющий получить количественные данные о равновесной концентрации и заполнении различных центров. Если прологарифмировать обе части уравнений, подобных (24.6), (24.10) и т. п., то получается система совместных линейных уравнений. Например, для твердого тела,



Ф и г. 142. Энергетическая схема расположения электронных уровней, соответствующая простому случаю разупорядочения по Френкелю.

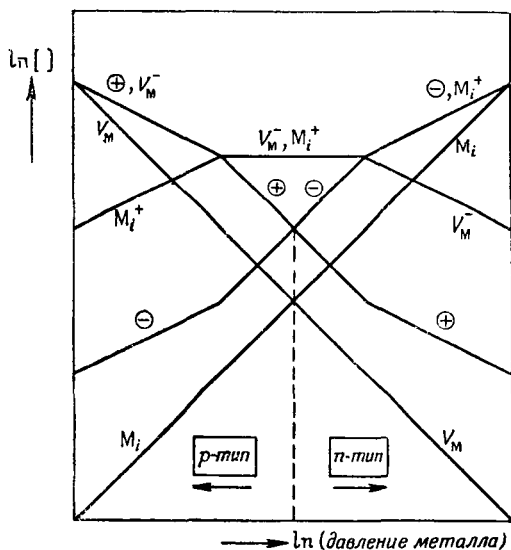
содержащего только простые френкелевские вакансии в узлах металлических ионов, зонная схема которого соответствует фиг. 142, получаем следующую систему из четырех уравнений:

$$\begin{aligned} \ln [M_i] + \ln [V_M] &= \ln K_F, \\ \ln [M_i^-] - \ln [M_i^+] + \ln n &= \ln K_M, \\ \ln [V_M^-] - \ln [V_M^+] + \ln p &= \ln K_V, \\ \ln n + \ln p &= \ln K_i \end{aligned} \quad (24.11)$$

(p — концентрация дырок). Эта система должна быть дополнена уравнением, отражающим условие стехиометрии (в чисто стехиометрических соединениях), или эквивалентным условием равновесия для нестехиометрических соединений, а также уравнением, соответствующим условию электрической нейтральности. Эти два уравнения содержат не произведения, а *суммы* концентраций. Однако в большинстве случаев в каждой из сторон этих уравнений один член является преобладающим, так что уравнения можно упростить, оставив только два члена, соответствующие наибольшим концентрациям. В результате мы опять можем написать их в виде линейных соотношений между логарифмами. Какая именно концентрация преобладает, зависит, между прочим, от различных величин энергий активации, входящих в постоянную реакции в правой части уравнения (24.10). Поэтому обычно в *различных температурных интервалах* наибольшие члены в уравнениях *не совпадают*.

Решая систему линейных уравнений, можно получить логарифмы концентраций различных дефектов и носителей заряда, выраженные аналитически через логарифмы постоянных реакций. Затем можно проверить допустимость сделанных в различных температурных интервалах упрощений и соответственно изменить их.

Описанный метод становится весьма плодотворным в случае равновесия твердой и парообразной фаз, когда необходимо изучить изменения концентрации различных центров с давлением пара. Тогда в различных интервалах температуры условия электрической нейтральности изменяются, что приводит к изменению концентраций в зависимости от давления. Используя различные приближения для условий электрической

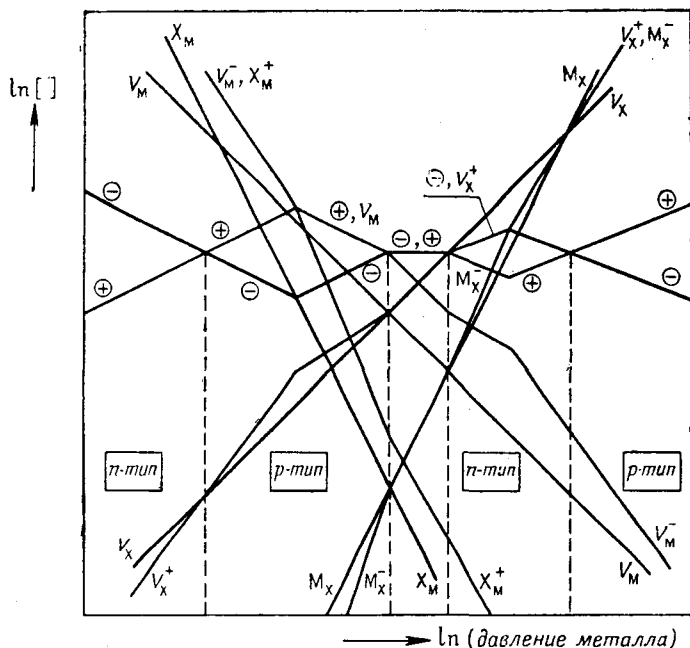


Ф и г. 143. Диаграмма концентрация — давление кристалла MX с разупорядочением по Френкелю в соответствии со схемой уровней фиг. 142 при условии, что $[V_M^-] \cdot [M_i^+] \gg n p$ (Крёгер и Винк [10]).

нейтральности, но теперь уже в различных интервалах давления, эту зависимость можно приближенно изобразить «ломаной линией» аналогично тому, как это было сделано выше для приближенной температурной зависимости. После того как такое приближение получено, нахождение точного решения не вызывает затруднений. На фиг. 143 показан пример диаграммы «концентрация — давление», полученной таким образом. Она относится только к случаю разупорядочения по Френкелю, рассмотренному выше для равновесия соединения MX с паром его металла. Подробности можно найти в работе [11]. Таким образом мы пришли к общему выводу, что концентрация свободных электронов обычно увеличивается, а концентрация свободных дырок уменьшается с увеличением давления пара металла. То же справедливо и для кристаллов с разупорядочением по Шоттки. В обоих случаях увеличение давления пара приводит в основном к большему заполнению уровней M_i и V_M , расположенных близко к зоне проводимости.

Однако в кристаллах с антиструктурным разупорядочением наблюдается противоположная зависимость: концентрация свободных дырок увеличивается, а концентрация свободных электронов уменьшается

с увеличением давления, поскольку около валентной зоны образуется больше незаполненных уровней M_X^- . В некоторых более сложных случаях, когда кристалл одновременно содержит несколько видов разупорядоченности, может показаться, что в некотором приближении концентрация носителей заряда не зависит от давления пара (фиг. 144).



Фиг. 144. Равновесная концентрация дефектов в бинарном соединении с разупорядочением по Шоттки и антиструктурным разупорядочением при высокой температуре в равновесии с металлическим паром (Крёгер и Винк [10]).

В этом примере концентрации свободных электронов и дырок в первом приближении не зависят от давления. Центральная полоса, выделенная пунктирными линиями, отвечает области собственной проводимости.

4. Кристаллы с примесями

Еще более сложным случаем является кристалл с чужеродными атомами. Например, ионы примеси с иным, чем у ионов решетки, зарядом увеличивают ионную проводимость в ионных соединениях, поскольку для компенсации избыточного заряда одновременно должны присутствовать точечные дефекты (см. § 2). Другие примеси могут действовать как ловушки для электронов или дырок, приводя к образованию центров окраски (см. гл. 26). Наконец, в гомеоплярных полупроводниках в качестве доноров и акцепторов могут действовать атомы другой валентности (см. гл. 28).

Метод, изложенный в предыдущем пункте, можно распространить на случай, когда в кристалле имеются примеси. В зависимости от того, какой узел в соединении MX замещают чужеродные атомы, они обозначаются F_M или F_X . Когда примесные атомы имеют положительный заряд, они обозначаются через F_M^+ и т. д. Межузельным атомам примеси соответствует символ F_i ; после потери одного электрона их обозначают через F_i^+ .

и т. д. Чужеродный атом с большим числом валентных электронов, чем у замещенного им атома решетки, обычно легко отдает избыточный электрон (или электроны) в зону проводимости. В этом отношении он напоминает межузельный атом М и является донором. Если же примесный атом замещения имеет меньшее число электронов, он подобен межузельному иону Х и обычно действует как акцептор. На практике это различие часто не так ясно выражено. Заранее предсказать в более или менее общем виде положение уровней, соответствующих какому-нибудь межузельному чужеродному атому, очень трудно. Электроположительные элементы (металлы) будут действовать как доноры, поскольку они стремятся отдать один или два своих валентных электрона в зону проводимости; электроотрицательные межузельные атомы обычно являются акцепторами.

Условия равновесия между концентрациями различных дефектов в кристаллах от присутствия чужеродных атомов не изменяются. Однако условие электрической нейтральности должно учитывать их концентрацию. Кроме того, количество кинетических уравнений в системе увеличивается, например, за счет уравнений, описывающих возможные условия равновесия как между примесями и дефектами, так и между примесями и электронами (равновесие при ионизации). Наконец, сумма концентраций чужеродных атомов F во всех возможных состояниях должна быть равна общей введенной концентрации F . В этом случае мы также получаем полную систему уравнений, и в принципе возможно применение описанного выше метода [3]. В статье Крёгера и Винка [10] не содержится законченного исследования всех возможных вариантов, а дано лишь несколько частных примеров.

Следующим этапом, логически вытекающим из предыдущего, является теоретическое исследование влияния примесей на различные *физические* свойства. После того как «диаграммы концентрации» получены, такое исследование не вызывает затруднений. Как правило, ионная проводимость и диффузионные свойства соединения определяются одним преобладающим сортом дефектов решетки (например, вакантными металлическими узлами в щелочногалоидных соединениях; см. следующий параграф). По диаграмме можно сразу определить изменение концентрации *этого* дефекта в присутствии примесей. Кроме того, удастся проверить, не может ли концентрация других дефектов, которые обычно не имеют большого значения, настолько увеличиться, что ими больше уже нельзя будет пренебрегать. Таким образом, качественно объясняются различного рода «отклонения» от нормального хода температурной зависимости проводимости в ионных соединениях. Вообще говоря, только примесные атомы с другой валентностью (т. е. когда ионы, замещающие друг друга, имеют разный заряд) существенно влияют на ионную проводимость; ионы той же валентности не оказывают заметного влияния, за исключением изменения подвижности носителей заряда.

Изменение *электронной проводимости* введением чужеродных атомов другой валентности (эта операция изменяет число носителей заряда) было названо *контролированием валентности* [23]. Типичным примером является соединение NiO , в которое введен Li . Предполагается, что Ni присутствует в виде ионов Ni^{2+} , кислород — в виде ионов O^{2-} , а ионы Li^+ замещают ионы Ni^{2+} . Тогда в силу условия электрической нейтральности образуется такое же количество ионов Ni^{3+} . Каждый ион Ni^{3+} играет роль свободной дырки, если только он не находится в сфере притяжения иона Li^+ . Таким образом, в соединении, первоначально являющемся изолятором, возникает дырочная проводимость.

В полупроводниковых соединениях введение чужеродных атомов с другой валентностью приводит, между прочим, к изменению внешнего давления пара (например, металла), при котором происходит переход от проводимости n -типа к проводимости p -типа.

Оба приведенных примера можно рассматривать как две стороны одного и того же процесса, а именно изменения положения *уровня Ферми* с изменением концентрации примеси. Атомы с большим числом валентных электронов, чем у атомов самого соединения, стремятся поднять уровень Ферми, а атомы с меньшим числом — снизить его.

Метод контролируемой валентности с успехом применялся в процессе изучения большого числа соединений. Большинство из них является более или менее гетерополярными окислами; другую большую группу образуют интерметаллические соединения III—V и II—VI групп.

Присутствие одного типа примесей может влиять на растворимость примесей другого типа, что приводит к интересным явлениям. Особенно ярко это выражено в ионных кристаллах, где введение иона с зарядом, противоположным замещенному, значительно облегчается при одновременном введении другого иона с противоположной разностью зарядов. Например, растворимость серебра в CdS заметно увеличивается при одновременном введении хлора. Серебро входит в соединение в виде ионов Ag^+ , замещающих ионы Cd^{2+} . Заряд может компенсироваться вакансиями S^{2-} , но только в ограниченной степени. Если же присутствуют ионы Cl^- , которые замещают ионы S^{2-} , то серебра можно ввести гораздо больше. Как и раньше, количественные соотношения можно получить, решая систему уравнений реакций. Однако при этом уже нельзя строить диаграмму концентраций только в двух измерениях.

§ 4. Диффузия и ионная проводимость

Диффузия вакансий и межузельных атомов описывается коэффициентом диффузии

$$D = D_0 \exp^{-Q/kT}, \quad (24.12)$$

как и раньше, D_0 содержит, кроме обычного члена $\beta v_0 a^2$, где β — геометрический фактор (равный, например, $1/12$ для структуры типа NaCl), также и *энтропийный множитель*. Он может значительно отличаться от единицы. В большинстве ионных веществ энтропийный множитель меняется от 10 до 10^4 , причем его величина меньше в случае диффузии межузельных атомов по сравнению со случаем диффузии вакансий (при этом он может отличаться в 100 раз или более; такое различие связано с противоположным влиянием на частоту колебаний решетки межузельных атомов и вакансий).

Диффузия всех четырех типов простых точечных дефектов описывается одной и той же формулой, но параметры, входящие в эту формулу, существенно различны. Экспериментальное определение этих параметров в ионных кристаллах обычно легче, чем в металлах, поскольку в первом случае точечные дефекты обладают зарядами и их самодиффузия приводит к электролитической проводимости, если подвижность этих дефектов отличается от подвижности (скорости, полученной в данном электрическом поле) противоположно заряженных ионов. Так как проводимость ионных кристаллов в основном ионная, ее зависимость от температуры, а также явления, происходящие на катоде и аноде и т. д., позволяют судить о коэффициенте диффузии ионов и, таким образом, о коэффициенте диффузии дефектов (например, о самодиффузии в веществе и о природе обус-

ловливающих ее дефектов). Как всякий диффузионный процесс, ионная проводимость в противоположность электронной проводимости в металлах очень быстро увеличивается с температурой. Однако в первом случае абсолютная величина проводимости гораздо меньше.

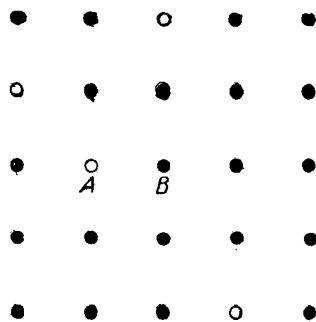
Обычно температурную зависимость проводимости нельзя характеризовать одной энергией активации; она существенно зависит от чистоты (см. гл. 25).

С помощью только экспериментов по проводимости нельзя однозначно решить вопрос о том, благодаря какому механизму происходит диффузия: перемещению межузельных атомов (дефекты Френкеля) или вакансий (дефекты Шоттки). Дополнительное представление об ожидаемой величине энергий активации для миграции можно получить из чисто геометрического рассмотрения (размеры ионов и т. д.). Такое рассмотрение, например, исключает из участия в процессе ионной проводимости очень большие межузельные анионы в галогенидах щелочных металлов и серебра. Действительно, в AgCl носителями заряда, вероятно, в основном являются межузельные ионы Ag^+ . Степень участия в проводимости вакансий Ag^+ трудно определить, но ионы Cl^- не играют большой роли в этом процессе: при тепловом равновесии в AgCl , как и во всех других галоидных соединениях серебра, присутствуют только *дефекты Френкеля*. В противоположность этому в щелочногалоидных соединениях преобладают *дефекты Шоттки*; вакантные узлы положительных ионов имеют гораздо большую подвижность, чем вакантные узлы отрицательных ионов, а оба сорта межузельных ионов обычно отсутствуют. Такая разница между галоидными соединениями серебра и щелочногалоидными соединениями обусловлена, вероятно, различием в величинах гомеоплярных составляющих сил связи между ионами, которые гораздо больше в галоидных соединениях серебра, чем в щелочногалоидных соединениях. Ионы Ag^+ стремятся занять такие места в решетке, где существует тетрагональное окружение галоидных ионов. Такими местами в решетке AgCl как раз и являются тетраэдрические межузлия. В то же время ионы Na^+ в решетке NaCl не стремятся занять межузлия.

Определение так называемого *корреляционного множителя* диффузии может дать новые данные о природе диффундирующих дефектов. Этот множитель вводится следующим образом. Коэффициент диффузии *меченых ионов* D и ионная проводимость σ , возникающая благодаря данному механизму диффузии дефектов, связаны так называемым *соотношением Эйнштейна* (см. гл. 18, § 1)

$$\frac{D}{\sigma} = \frac{kT}{Ne^2} \quad (24.13)$$

Его можно легко вывести, рассматривая уравнение сил, действующих на ионы при равновесии и обусловленных соответственно приложенным электрическим полем и градиентом химического потенциала; N обозначает



Фиг. 145. К вопросу о соотношения Эйнштейна.

Ион, занявший узел В после перескока из узла А, имеет большую вероятность при своем следующем перескоке вернуться в А, чем в один из других семи узлов, окружающих В. Это связано с тем, что узел А наверняка пустой, а пустые ли другие узлы — еще не известно. Черные кружки — занятые узлы; светлые кружки — вакантные узлы.

число диффундирующих ионов на единицу объема. В геометрически простых случаях, например для миграции межузельных атомов, это соотношение выполняется точно. Однако во многих других случаях ион, который только что покинул узел решетки, при своем следующем переходе имеет бóльшую вероятность *вернуться* к тому же, теперь вакантному узлу, чем уйти в какой-нибудь другой соседний узел (фиг. 145). Чтобы учесть это обстоятельство, в правую часть уравнения (24.12) вводится *корреляционный множитель f* , меньший единицы; некоторая часть переходов *не дает* вклада в диффузию, но, естественно, дает вклад в электролитическую проводимость. Численная величина корреляционного множителя зависит от геометрии решетки и механизма диффузии. Поэтому совместное измерение ионной проводимости и коэффициента диффузии меченых ионов может дать ценные сведения о деталях процесса диффузии (см. гл. 25, § 3). Мы будем называть соотношение (24.13) с множителем f «обобщенным соотношением Эйнштейна».

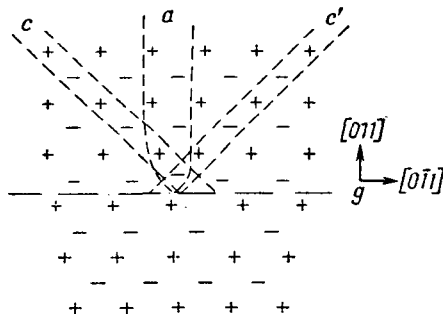
В табл. 29 приведены некоторые измеренные величины энергий активации для миграции различных дефектов.

Проблема ионной диффузии в ионных кристаллах чрезвычайно сложна вследствие одновременного действия нескольких возможных механизмов. (В металлах, по крайней мере в обычных металлах, для диффузии важны лишь вакансии.) В настоящей книге мы можем изложить только сущность проблемы (см. гл. 25). Более подробно эти вопросы рассмотрены в книгах Мотта и Литлтона [15] и Стасива [22].

§ 5. Дислокации в ионных кристаллах

Вернемся теперь к характеристикам дислокаций в ионных кристаллах. Условие электрической нейтральности накладывает определенные требования на геометрию дислокаций и их свойства. Структура краевой дислокации (или по крайней мере дислокации с отличной от нуля краевой компонентой) определяется теперь не только критерием наименьшей упругой энергии, но и значительно более жестким условием: «дополнительная полуплоскость» не должна нарушать нейтральность заряда в кристалле. В решетке *хлористого натрия*, структуру которой мы будем рассматривать здесь наиболее подробно, самый короткий вектор решетки, соединяющий ионы одного знака, лежит вдоль направления $\langle 110 \rangle$; его длина равна $a\sqrt{2}$, где a — наименьшее межионное расстояние. Как будет показано в гл. 26, пластическое скольжение в щелочногалогенидных соединениях (при не слишком высоких температурах) происходит по плоскостям $\{110\}$. На фиг. 146 изображена простая краевая дислокация, имеющая такую плоскость скольжения, а именно плоскость (011) , лежащую вдоль направления $[100]$ и с вектором Бюргерса вдоль направления $[011]$. Можно считать, что ее «лишняя полуплоскость» составлена из *двух* плоскостей $(0\bar{1}1)$, перпендикулярных плоскости скольжения (011) . Эти две плоскости пересекаются с плоскостью фигуры (100) вдоль двух рядов ионов, соответственно отрицательных и положительных. Таким образом, условие электрической нейтральности выполняется. Конечно, этот выбор лишних полуплоскостей не является единственно возможным. Удаление одной из плоскостей (010) или (001) , обозначенных на фиг. 146 через s и s' , также не нарушает условия нейтральности. Эти плоскости состоят из рядов чередующихся разноименных ионов, параллельных плоскости фигуры, и, следовательно, необходимость в двух рядах отпадает.

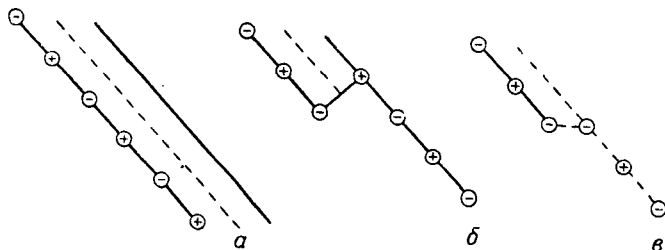
Края двух лишних полуплоскостей ($0\bar{1}1$) лежат на разной высоте над плоскостью скольжения. Поэтому можно различать ряд «нижних ионов» вдоль линии краевой дислокации (направление куба), который состоит из ионов с зарядом чередующегося знака, как это показано на фиг. 147, а. Ступеньке в такой дислокации соответствует излом в ряде атомов. Когда ступенька образуется при пересечении с другой краевой дислокацией того же типа, имеющей вектор Бюргерса вдоль направления $[011]$, излом



Фиг. 146. Расположение ионов в структуре хлористого натрия в плоскости (100) , перпендикулярной к краевой дислокации, направленной вдоль $[100]$, с вектором Бюргерса вдоль $[011]$.

Плоскостью скольжения g является (011) . В качестве «лишней полуплоскости» можно рассматривать две плоскости ($0\bar{1}1$), обозначенные через a или каждую из плоскостей (010) и (001) (с и с соответственно).

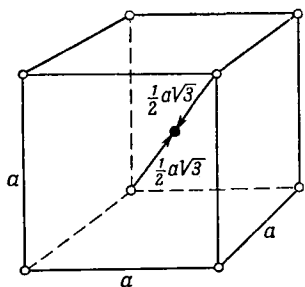
смещает линию первой дислокации последовательно на два межплоскостных расстояния (фиг. 147, б), причем нарушения в чередовании разноименно заряженных ионов вдоль дислокации не происходит. В этом случае говорят о *нейтральной ступеньке*. В то же время ступенька, состоящая из излома высотой только в одно межплоскостное расстояние, образует конфигурацию, показанную на фиг. 147, в, когда



Фиг. 147. а — ряд нижних ионов вдоль оси дислокации фиг. 146; б — нейтральная ступенька на дислокации; замена зарядов «+» и «-» не нарушает нейтральности; в — заряженная ступенька, или зарождающаяся вакансия.

два стоящих рядом «нижних иона» имеют заряд одного знака (на фиг. 147, в — отрицательный). Такую конфигурацию (заряженную ступеньку) Зейтц [21] назвал *зарождающейся вакансией* вследствие ее способности абсорбировать ион противоположного знака. Чтобы вызвать такую абсорбцию, ступенька должна сместиться на одно межионное расстояние вдоль линии дислокации. Тогда она станет зарождающейся вакансией противоположного знака. Описанному процессу благоприятствует то обстоятельство, что ступенька имеет эффективный заряд, равный

половине заряда граничных ионов (т. е. в нашем примере половине заряда отрицательных ионов). Такой вывод следует непосредственно из того, что при абсорбции одного иона с соответствующим зарядом заряд ступеньки изменяется по знаку, но не по величине. Следовательно, в примере, показанном на фиг. 147, *в*, заряд зарождающейся вакансии изменяет свой знак (но не свою величину) от отрицательного на положительный при добавлении целого заряда положительного иона. Таким образом, первоначально зарождающаяся вакансия имеет половину заряда отрицательного иона. Описанная природа ступенек, несущих заряд, определяет их большое влияние на свойства дислокаций в ионных кристаллах. Кажется маловероятным (но не невозможным), чтобы заряженные ступеньки образовывались при пересечении дислокаций (по крайней мере если существуют только дислокации с рассматриваемыми здесь векторами Бюргерса). С другой стороны, такие ступеньки будут, конечно, присутствовать при тепловом равновесии. Они образуются или диффузионным путем [19], т. е. «испарением» атомов из дислокаций, или же путем диссоциации нейтральных ступенек, что может уменьшать упругую энергию системы. В дислокациях, имеющих только винтовую компоненту, заряженные ступеньки существовать не могут.



Фиг. 148. Расщепление дислокации с вектором Бюргерса $a\sqrt{3}$ вдоль пространственной диагонали кубической элементарной ячейки структуры хлористого цезия на две половинные дислокации с векторами Бюргерса $\frac{1}{2}a\sqrt{3}$.

В ионных кристаллах заряженные ступеньки взаимодействуют с вакансиями и межузельными ионами, имеющими тот же знак, гораздо сильнее, чем нейтральные ступеньки или дислокации без ступенек. Кроме того, заряженные ступеньки могут взаимодействовать с электронами и дырками. К этому вопросу мы еще вернемся в следующих главах; пока же отметим только, что дислокации влияют на локальное тепловое равновесие точечных дефектов за счет образования объемных зарядов (см. гл. 25, § 2).

Можно ожидать, что взаимодействие между краевыми дислокациями и точечными дефектами исключительно велико, ибо, кроме сильного упругого взаимодействия благодаря соответственно большой упругой деформации вокруг вакансий и такой же большой деформации около дислокации (большие векторы Бюргерса), необходимо еще учесть упомянутое выше электростатическое взаимодействие.

Существование в решетке со структурой хлористого натрия частичных дислокаций маловероятно, а может быть, и невозможно. Векторы Бюргерса, не являющиеся простыми векторами решетки, обычно соединяют ионы, обладающие зарядами разных знаков, и система из двух частичных дислокаций такого типа образует дефект упаковки с чрезвычайно высокой энергией (из-за электростатических сил взаимодействия). В связи с этим интересно отметить, что механическое двойникование в щелочно-галогенидных соединениях при нормальных условиях не наблюдалось.

Конечно, чисто винтовые дислокации не обладают специфическими (электростатическими) свойствами, отмеченными выше. Однако движение винтовых дислокаций может привести к образованию дефектов (заряженных), которые в свою очередь приводят к электростатическому взаимодействию.

В структуре хлористого цезия влияние электростатического взаимодействия менее заметно, чем в структуре хлористого натрия. Простейшие дислокации, которые можно представить себе в структуре хлористого цезия, имеют вектор Бюргерса длиной a , лежащий вдоль направления $\langle 100 \rangle$. Эти дислокации очень напоминают $\langle 100 \rangle$ -дислокации в структуре хлористого натрия. Например, краевые дислокации (вдоль другого направления $\langle 100 \rangle$) опять характеризуются парой лишних полуплоскостей, каждая из которых теперь, однако, заканчивается рядом ионов одинакового знака (но разных для этих двух плоскостей). Упомянутые дислокации могут иметь как заряженные, так и нейтральные ступеньки. В то же время можно представить себе и другие дислокации с вектором Бюргерса, лежащим вдоль направления $\langle 111 \rangle$. Хотя величина этого вектора больше (она равна $a\sqrt{3}$), дислокация может расщепляться на две частичные дислокации, каждая с вектором Бюргерса $\frac{1}{2}a\sqrt{3}\langle 111 \rangle$ (фиг. 148). Как и в остальных случаях, образующийся дефект упаковки обладает большой электростатической энергией, которая, однако, меньше, чем в случае NaCl, вследствие меньшей разницы в расстояниях между ионами с зарядами противоположных и одинаковых знаков.

Рассматривать здесь другие структуры мы не будем, поскольку существует чрезвычайно большое многообразие структур ионных кристаллов и их полное описание невозможно. Подробности можно найти в прекрасном обзоре Амелинкса [11] и в оригинальных статьях, посвященных отдельным кристаллам. Специального упоминания заслуживает обширная статья Кронберга [12] по дислокациям в сапфире (гексагональный Al_2O_3), поскольку она дает представление о различных интересных возможностях расщепления дислокаций в этой структуре на более чем две частичные дислокации.

§ 6. Электронная проводимость и центры окраски

Вакансии и межузельные ионы в кристалле заряжены и, следовательно, взаимодействуют с внешними электронами ионов решетки. Во многих веществах электроны довольно подвижны, что приводит к определенной электронной проводимости. В ионных кристаллах, которые мы рассматриваем (щелочногалоидные соединения и галоидные соединения серебра), положительные металлические ионы (щелочных металлов или серебра) трудно ионизовать дважды и, следовательно, у них нет электронов, которые могут перейти в кристаллическую решетку, перестав принадлежать данному иону. С другой стороны, отрицательные галоидные ионы приобретают лишний электрон от ионов металла, и именно эти электроны могут стать подвижными. Такой электрон может под действием различных факторов, например тепловых колебаний, оптического излучения и т. д., перейти обратно к положительному иону, превратив его в нейтральный атом. Довольно легко этот электрон может перескочить от атома к соседнему положительному иону, и тогда первый снова становится положительно заряженным, а последний — нейтральным и т. д. Электрон будет взаимодействовать (но довольно слабо) с отрицательно заряженным и, следовательно, отталкивающим его галоидным ионом, хотя в конце концов он будет захвачен нейтральным галоидным атомом, от которого он ушел, или другим нейтральным галоидным атомом. Такие движущиеся электроны, являясь

¹⁾ Расщепление дислокаций на 4 частичных наблюдалось недавно в тальке [25*]. —Прим. ред.

носителями заряда, могут обеспечивать перенос электричества. Нейтральный галоидный атом, от которого первоначально ушел рассматриваемый электрон, может в свою очередь приобрести внешний электрон от соседнего галоидного иона и, таким образом, снова стать отрицательно заряженным. Описанный процесс может повторяться, и, следовательно, его можно рассматривать как перемещение «дефектного» электрона или дырки по субрешетке, образованной отрицательными ионами. Такая дырка формально эквивалентна электрону, за исключением ее заряда, который следует считать положительным. Как и перемещение электрона, перемещение дырки также приводит к переносу заряда. Очевидно, в таких кристаллах можно отличить электронную проводимость (*n*-типа) от дырочной проводимости (*p*-типа). Обычно один из указанных механизмов преобладает.

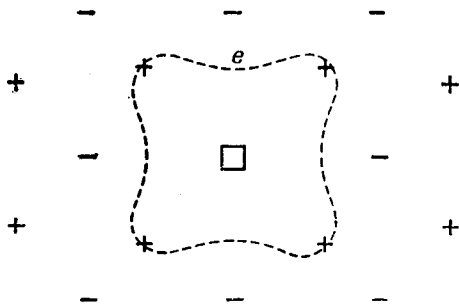
Естественно, что обоим типам проводимости соответствует *энергия активации*, а именно энергия, необходимая для ухода электрона от отрицательного иона и присоединения его к положительному иону. В рассматриваемых кристаллах энергия активации обычно составляет не менее 1 эв.

С точки зрения зонной теории твердых тел, нижняя зона при низких температурах и в отсутствие излучения полностью заполнена внешними электронами отрицательных ионов. Дырка в этой нижней зоне соответствует «нейтральному отрицательному иону», а электрон в зоне проводимости — «нейтральному положительному иону». Энергетический зазор между краями зон можно рассматривать как энергию образования пары электрон—дырка.

Приведенное схематическое описание применимо (после незначительных изменений) также и к ионным кристаллам, состоящим из многозарядных ионов или имеющих более двух компонент. Подробнее этот вопрос изложен в известной книге Мотта и Герни [14]. Большая подвижность электронов и дырок (если они находятся в возбужденном состоянии) обусловлена *периодичностью* электростатического потенциала в решетке. Если потенциал чисто периодический, то электроны движутся совершенно свободно, когда значения их энергий попадают в разрешенные энергетические полосы. Если бы тепловых колебаний не было, то подвижность электронов была бы, как и в идеальном металле, бесконечной. Разница между металлами и ионными кристаллами зависит, конечно, в первую очередь от *разного числа имеющих носителей* заряда, или, другими словами, от разной величины энергетической щели. Последняя отсутствует в металлах, а в ионных кристаллах может легко достигать величины в несколько электронвольт или больше вследствие высоких значений энергий ионизации атомов рассматриваемых соединений.

Тепловыми колебаниями объясняется существование средней длины свободного пробега носителей заряда в ионных кристаллах, которая очень быстро уменьшается при возрастании температуры. При дебаевской температуре (около комнатной температуры или выше) она имеет величину порядка одного межионного расстояния, а при температуре жидкого воздуха увеличивается в десятки раз. Кроме тепловых колебаний, длину свободного пробега носителей заряда уменьшают также примесные ионы и дефекты решетки. Следует отличать обычное рассеяние (носители остаются *свободными*) от рассеяния, возникающего в результате действия дефектов и примесей, которые являются ловушками для носителей заряда (носители становятся *связанными*). В последнем случае они удерживаются полем дефекта и уже не участвуют в процессе проводимости (до тех пор, пока не освобождаются вновь, например за счет тепловой активации). Захват носителей заряда возможен только, если потенциал вблизи дефекта изменяется достаточно быстро по сравнению с периодичным потенциальным

полем кристалла. Обычно вблизи точечного дефекта или примеси (мы не будем специально рассматривать случай примеси, играющий роль ловушек) существует незначительная экранировка электростатического поля, которая обеспечивает выполнение вышеупомянутого условия. В этих случаях мы будем называть такие точечные дефекты *центрами*. Электрон, захваченный центром, движется около него по орбите, радиус которой определяется соответственно силой отталкивания и свойствами кристалла в целом (диэлектрической постоянной). Радиус орбиты достигает многих межионных расстояний. Таким образом, можно считать, что центр состоит из дефекта решетки и электрона, который «размазан» по соседним ионам противоположного знака. Аналогичным образом дефект может способствовать присутствию дырки около одного из его ближайших соседних ионов. В этом случае говорят о захваченной дырке. С точки зрения зонной теории центр обладает (одним или) несколькими локализованными уровнями энергии, лежащими ниже зоны проводимости. В чисто ионных кристаллах все точечные заряженные дефекты могут стать центрами;



Ф и г. 149. Схематическое изображение центра, состоящего из вакантного узла отрицательного иона, захватившего электрон e (F -центра).

Захваченный электрон описывает довольно большую орбиту вокруг узла и может рассматриваться (с большей или меньшей точностью) как принадлежащий одновременно всем окружающим соседним положительным ионам (12 в структуре хлористого натрия).

в противоположность этому в металлах благодаря сильному экранирующему действию электронов проводимости такие связанные состояния встречаются редко.

В основном электроны захватываются вакантным узлом отрицательного иона. В этом случае образуется центр, обычно называемый F -центром, который можно рассматривать как вакансию отрицательного иона и электрон, в равной степени принадлежащий положительным ионам, окружающим эту вакансию (фиг. 149). Электрон может взаимодействовать также с положительным межузельным ионом. Наоборот, дырка может быть захвачена вакантным узлом положительного иона (тогда говорят о V -центре) или отрицательным межузельным ионом. Кроме того, иногда в ионных кристаллах электроны и дырки так сильно взаимодействуют между собой, что сами образуют устойчивую конфигурацию, называемую *экситоном*. Конечно, электрон и дырка могут быть связаны более сложными дефектами решетки, такими, как пары вакансий, а дефект может захватить больше, чем по одному электрону или дырке. Наконец, встречаются центры, в которых захват носителей заряда производится не физическими дефектами, а, например, двухвалентной примесью в одновалентном кристалле. Поэтому не удивительно, что в ионных кристаллах существует очень много разнообразных видов центров. Мы вернемся к этому вопросу в гл. 26.

ДЕФЕКТЫ РЕШЕТКИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

§ 1. Собственная ионная проводимость

Наиболее важным свойством ионных кристаллов, определяемым главным образом дефектами решетки, является ионная проводимость. Основными носителями заряда в этих кристаллах служат ионы, поскольку число электронов проводимости или дырок мало (вследствие большой энергии образования пары). Поэтому проводимость в ионных кристаллах на много порядков меньше проводимости в металлах и по существу эти кристаллы являются изоляторами.

Частота переходов дефекта по решетке может быть формально записана в виде

$$\nu = \nu_0 e^{-Q/kT}, \quad (25.1)$$

где Q — свободная энергия активации, величина которой может зависеть от температуры. Если приложить электрическое поле, вероятность перемещения иона по различным направлениям изменяется. В простейшем случае, когда положительный межузельный ион с зарядом e движется в изотропной решетке, его переход *в направлении* приложенного поля F (переход вперед) энергетически выгоден. Следовательно, такие переходы происходят с большей частотой ν' :

$$\nu' = \nu_0 \exp \left[-\frac{Q - \frac{1}{2} eaF}{kT} \right], \quad (25.2a)$$

в то время как переходы в обратном направлении происходят с *меньшей* частотой ν'' :

$$\nu'' = \nu_0 \exp \left[-\frac{Q + \frac{1}{2} eaF}{kT} \right]. \quad (25.26)$$

Здесь a обозначает период решетки. Из этих формул непосредственно вытекает, что при не слишком сильных полях ($eaF \ll kT$) плотность тока (общее число ионов, пересекающих единицу площади в направлении приложенного поля) равна

$$j = nea (\nu' - \nu'') = \frac{ne^2 a^2 F}{kT} \nu_0 e^{-Q/kT} = \frac{ne^2 a^2 \nu F}{kT}, \quad (25.3)$$

где n — число перемещающихся (межузельных) ионов на единицу объема. Часто для описания электрических свойств вводится еще величина μ ,

называемая подвижностью

$$\sigma = n\mu; \quad (25.4)$$

здесь σ — проводимость. В нашем случае очевидно, что $\sigma = na^2e^2\nu/kT$ и

$$\mu = \frac{a^2e\nu}{kT}. \quad (25.5)$$

Легко показать, что с точностью до некоторого численного множителя, имеющего величину в пределах от 1 до 10, такие же формулы справедливы для механизмов проводимости, связанных с другими дефектами. Численный множитель вводится из геометрических соображений и учитывает различные возможные направления перехода дефекта в реальной решетке.

Любое обстоятельство, которое влияет на концентрацию дефектов и их подвижность, действует в свою очередь и на ионную проводимость.

Большинство очевидных изменений уже отмечалось: увеличение температуры обычно (но не всегда) приводит к увеличению как n , так и μ . При этом проводимость быстро увеличивается с температурой; указанное увеличение характеризуется энергией активации, являющейся суммой энергии образования дефекта U и энергии его перемещения Q . Обычно образуется не один, а пара дефектов (пара Шоттки или Френкеля); тогда, используя формулу (24.2), получаем

$$\sigma \sim \exp \left\{ - \frac{\frac{1}{2}U + Q}{kT} \right\}, \quad (25.6)$$

где U — энергия этой пары.

На опыте часто обнаруживается, что изменение проводимости с температурой не характеризуется одной энергией активации. При высокой и при низкой температуре энергии активации различаются.

Среди многих возможных внутренних факторов, влияющих на проводимость, самым интересным для настоящего рассмотрения является наличие других дефектов решетки, и особенно, как уже отмечалось, примесей. Кратко остановимся на этом вопросе.

§ 2. Дислокации и ионная проводимость

Присутствие дислокаций мало влияет на подвижность ионов. Вследствие своей большой массы движущиеся ионы лишь слабо рассеиваются дислокациями. В гораздо большей степени дислокации влияют на концентрацию дефектов решетки: либо вследствие динамического механизма образования точечных дефектов ступеньками движущихся дислокаций, описанного в гл. 3, либо в результате действия дислокаций как статических источников точечных дефектов. Первый процесс совершенно аналогичен образованию вакансий и межузельных атомов движущимися дислокациями в металлах: образование точечных дефектов при пластической деформации является необходимым следствием геометрических условий. В ионных кристаллах в силу условия электрической нейтральности ступеньки могут двигаться только таким образом, что каждая ступенька производит и положительно и отрицательно заряженные дефекты в равном количестве. Это означает, что движущиеся дислокации порождают дефекты Шоттки или дефекты внедрения («антишоттковские дефекты») — пары противоположно заряженных межузельных ионов. Дефекты же

Френкеля за счет такого механизма получить трудно. Если условие электрической нейтральности не выполняется, то ступенька остается практически неподвижной под действием напряжения. Это накладывает некоторое ограничение на подвижность дислокаций (см. гл. 27, § 3).

Неподвижная дислокация уже одним своим присутствием может обеспечивать местную концентрацию точечных дефектов, действуя как источник (или сток) отдельных вакансий или межузельных ионов, которые, как отмечалось в предыдущей главе, образуются *независимо*. Дефекты Шоттки или Френкеля могут возникать около ступенек (а также вблизи поверхности кристалла или у границ зерен). Обычно энергии образования двух противоположно заряженных компонент такой пары не равны, поэтому их концентрации при *тепловом равновесии* [см. формулу (24.1)] также различны. Вдали от дислокации (или от поверхности) разница в свободной энергии образования точно компенсируется электростатической энергией избыточных зарядов и (как мы видели раньше) равновесные концентрации обеих компонент определяются половиной энергии образования полного дефекта Френкеля или Шоттки. Однако вблизи от источников *отдельных* точечных дефектов этот вывод не верен: концентрация компонент *A* (отрицательной) будет определяться своей собственной энергией U_A , а концентрация компоненты *B* (положительной) — энергией $U_B \neq U_A$. В результате образуется объемный заряд с электростатическим потенциалом ϕ , который в свою очередь влияет на энергию образования двух компонент. Для местной равновесной концентрации можно написать

$$\begin{aligned} c_A &= \exp \left[-\frac{U_A - e\phi}{kT} \right], \\ c_B &= \exp \left[-\frac{U_B - e\phi}{kT} \right], \end{aligned} \quad (25.7)$$

где потенциал ϕ зависит от плотности объемного заряда $e(c_A - c_B)$, согласно уравнению Пуассона:

$$\Delta\phi = -\frac{4\pi e}{\epsilon} (c_A - c_B), \quad (25.8)$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная. Подставив (25.7) в (25.8), получим дифференциальное уравнение для ϕ , которое совпадает с уравнением *Дебая — Хюккеля*, определяющим потенциал в электролитическом растворе. Его решение вдали от дислокации (или от поверхности), как уже ранее указывалось, имеет вид

$$c_A = c_B = \exp \left[-\frac{U_A + U_B}{2kT} \right], \quad (25.9)$$

но на расстояниях, меньших δ ,

$$\delta = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{8\pi e^2 n}} \quad (25.10)$$

(n — объемная плотность дефектов), концентрации компонент *A* и *B* различны. Вследствие независимого образования отдельных точечных дефектов дислокация в ионном кристалле будет окружена областью объемного заряда шириной δ . Следовательно, дислокация действует как линейный заряд с потенциалом

$$\psi = \frac{U_A - U_B}{2e}, \quad (25.11)$$

который для NaCl равен — 0,28 *е*. Диаметр δ цилиндра около дислокации, образованного объемным зарядом (или толщина поверхностного слоя, также имеющегося в кристалле) меняется в NaCl примерно от 10^{-6} см при 900° К до нескольких единиц на 10^{-5} см при 600° К.¹

Пратт [18] рассмотрел с теоретической точки зрения возможные результаты влияния такого положительного объемного заряда вблизи дислокаций и поверхности на проводимость и механические свойства щелочногалоидных соединений и отметил, что предположение о таком влиянии подтверждается пока малым количеством экспериментов¹).

Другая возможность приобретения дислокацией заряда, а именно в результате различного *взаимодействия* с противоположно заряженными точечными дефектами, отмечается в работе Басани и Томсона [2]. Например, при диссоциации пар двухвалентных примесей и вакансий может возникнуть большая концентрация вакансий положительных ионов (см. ниже). Когда эти вакансии притягиваются дислокацией, последняя приобретает избыточный отрицательный заряд, который может не быть компенсирован таким же взаимодействием с положительно заряженными дефектами. Такой эффект особенно важен в кристаллах с примесями, в которых концентрация дефектов превышает равновесное значение.

Образование точечных дефектов движущимися дислокациями приводит к очень большим изменениям в электролитической проводимости. Это не удивительно, так как, согласно оценкам, число образующихся дефектов Шоттки или дефектов внедрения после пластической деформации того же порядка величины, что и у металлов, т. е. около 10^{18} — 10^{19} дефектов на 1 см³ после 10-процентной деформации. Эти цифры на несколько порядков больше, чем обычная концентрация в случае термодинамического равновесия дефектов при комнатной температуре. Новые дефекты могут так же обеспечивать перенос электричества, как и старые (если их подвижность достаточно велика), поэтому естественно, что пластическая деформация ионных кристаллов обычно приводит к *повышению* ионной проводимости. Это действие деформации, противоположное влиянию пластической деформации на металлическую (электронную) проводимость, впервые наблюдали экспериментально Гьюлаи и Хартли [12], а позднее — многие исследователи²). Проводимость кристаллов NaCl при комнатной температуре может увеличиваться в несколько сот раз после сравнительно небольшой деформации сжатия. По-видимому, точечные дефекты, вызывающие это увеличение, отжигаются при комнатной температуре примерно за 20 мин; этот вывод следует из того факта, что проводимость увеличивается только временно и спадает с временем релаксации порядка десятков минут. Более поздние эксперименты [4] показали, что действие пластической деформации очень плохо воспроизводится.

Зейтц [19] предположил, что в щелочногалоидных соединениях рассматриваемый эффект обусловлен образованием движущимися дислокациями простых дефектов Шоттки, у которых вакантные узлы положительных ионов достаточно подвижны при комнатной температуре, чтобы заметно увеличить проводимость. В этом случае процесс отжига заключается в ассоциации пар вакансий противоположного знака, приводящей к образованию незаряженного дефекта и обусловленной миграцией вакантных

¹) В настоящее время в литературе опубликованы дополнительные данные, подтверждающие правильность этого предположения. См., например, [21*, 22*, 23*].— *Прим. ред.*

²) Одним из первых на подобный эффект указал также Степанов [24*].— *Прим. ред.*

узлов положительных ионов. Вакантные узлы отрицательных ионов в NaCl при комнатной температуре практически неподвижны.

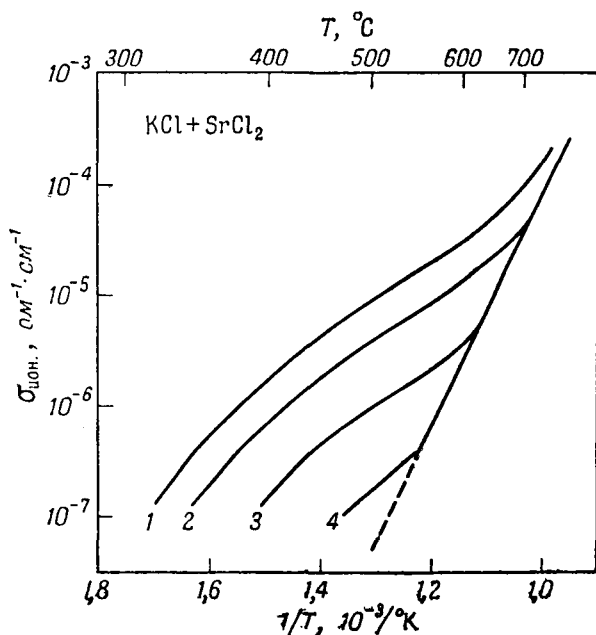
В противоположность приведенным выше и другим данным Фешбах и Новик [8] обнаружили, что при -60°C (т. е. в примесной области; см. § 3) *низкотемпературная* проводимость NaCl *уменьшается* под воздействием пластической деформации и увеличивается снова при последующем отжиге. На температурную зависимость проводимости это не влияло (энергия активации остается равной $1,07\text{ эв}$ независимо от предистории; см. § 1). Эффект слишком велик, чтобы его можно было объяснить рассеянием движущихся вакансий дислокациями. Объяснение, предложенное авторами, основывается на предположении о значительном влиянии случайно присутствующих в кристалле двухвалентных примесных ионов (ионы Ca^{2+}) на низкотемпературную проводимость (см. § 3). Указанные ионы можно рассматривать как источники подвижных вакансий. Предполагается, что пластическая деформация приводит к выпаданию ионов Ca^{2+} , которые при этом теряют свой заряд. В результате концентрация вакансий, присутствующих в кристалле лишь для нейтрализации указанного заряда, должна упасть, что и приводит к уменьшению проводимости.

Те же авторы [8] наблюдали течение заряда под действием механического напряжения в деформированных кристаллах NaCl без приложения электрического поля. Они интерпретировали указанное явление как движение заряженных дислокаций.

§ 3. Примесная проводимость

Очень сильное влияние на ионную проводимость оказывают примеси, заряд которых отличается от заряда ионов решетки. Как уже отмечалось, это вызвано влиянием таких примесей на равновесную концентрацию дефектов (при не слишком высоких температурах, когда концентрация, соответствующая собственной проводимости, все еще мала). Чтобы сохранить электрическую нейтральность, данную концентрацию двухвалентных примесных ионов в одновалентном кристалле необходимо дополнить равной концентрацией противоположно заряженных дефектов. В щелочногалогенидных соединениях дефектом, который легче всего нейтрализует заряд, является вакантный узел положительно заряженного иона. Наиболее изучено действие двухвалентных ионов металлов (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} и Mg^{2+}) на ионную проводимость NaCl и KCl. На фиг. 150 приведены некоторые из этих результатов. Кривая, отвечающая ионной проводимости в кристалле с примесью, при низких температурах идет выше, чем для «чистого» кристалла, причем расстояние между кривыми пропорционально концентрации двухвалентных ионов. Вместе с тем температурная зависимость становится менее крутой. При высоких температурах действие примесей становится незначительным. (Хотя точные данные отсутствуют, однако, по видимому, существует еще один «излом» при очень низкой температуре; его происхождение неясно.) В обзоре Лидьярда [16] подробно описано влияние примесей на ионную проводимость, здесь же мы ограничимся только общим рассмотрением. Предполагается, что в силу условия электрической нейтральности при введении в решетку каждого двухвалентного примесного иона дополнительно появляется один вакантный узел положительного иона. Такой вакантный узел может свободно двигаться в кристалле, и *не связан* с примесным ионом. При низких температурах равновесная концентрация вакансий, соответствующая чистому кристаллу, гораздо

меньше, чем концентрация примесей; поэтому в кристалле с примесью общая концентрация вакансий определяется этой концентрацией примесей и, следовательно, проводимость пропорциональна содержанию примеси. Температурная зависимость проводимости при низких температурах определяется только энергией активации для перемещения вакансий, т. е. только одной величиной Q . С увеличением температуры концентрация вакансий при тепловом равновесии становится сравнимой с концентрацией примеси и в конце концов превосходит ее. Тогда проводимость определяется главным образом концентрацией вакансий при тепловом равновесии;



Ф и г. 150. Ионная проводимость $\sigma_{\text{ион}}$ кристаллов KCl, содержащих определенное количество примеси SrCl_2 , как функция температуры (Витт [20], Зейтц [19]).

Кривые соответствуют: 1 — $19 \cdot 10^{-3}$ мол. % SrCl_2 ; 2 — $6,1 \cdot 10^{-3}$ мол. % SrCl_2 ; 3 — $1,9 \cdot 10^{-3}$ мол. % SrCl_2 ; 4 — концентрации, много меньшей 10^{-3} мол. % SrCl_2 . Чем выше содержание примеси, тем выше температура перехода от собственной проводимости к примесной проводимости.

эта собственная проводимость зависит от температуры согласно формуле (25.6). Как показано на фиг. 150, кривая, соответствующая рассматриваемой температурной зависимости, гораздо более крутая, ибо энергия активации теперь равна сумме энергии миграции Q и (половины) энергии образования дефекта Шоттки U .

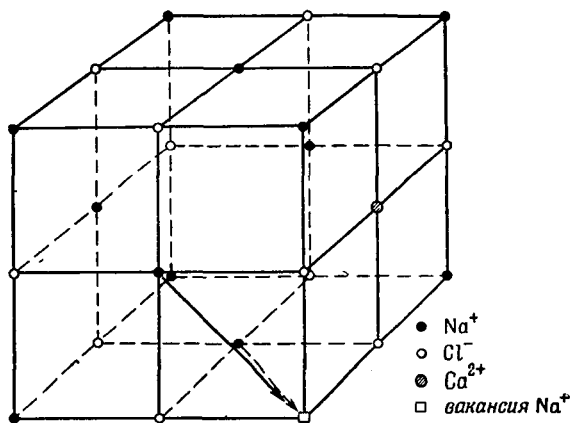
Если тщательно измерить наклоны двух ветвей кривой зависимости проводимости от температуры в кристалле, содержащем примеси, то можно получить величины энергии миграции и энергии образования дефектов.

Между примесью и сопровождающей ее вакансией существует определенное взаимодействие, что, между прочим, слегка нарушает пропорциональность между *низкотемпературной (примесной)* проводимостью и содержанием примеси [7]. Энергию взаимодействия можно оценить по изменению этих отклонений с температурой; в NaCl она оказывается равной 0,4 эв для ионов Cd^{2+} и менее 0,08 эв для ионов Ca^{2+} ¹⁾. Теоретические

¹⁾ В е а н, неопубликованная работа.

расчеты дают соответственно 0,44 и 0,38 эв [1]. Связанный с примесью вакантный узел положительного иона, если он расположен в одном из 12 следующих за ближайшими узлов примесного иона (ближайшие узлы заняты отрицательно заряженными ионами), образует так называемый *комплекс* с ионом примеси [19].

В хлористом натрии, содержащем несколько процентов CaCl_2 , комплекс вакантного узла иона Na^+ с ионом Ca^{2+} обладает определенным *электрическим дипольным* моментом. В *переменном* электрическом поле такие диполи вызывают электрический ток смещения за счет комплексной проводимости. Ток, обусловленный колебанием диполей, отстает от приложенного переменного напряжения, что приводит к рассеянию энергии, т. е. к диэлектрическим потерям (теория этого явления изложена в ряде



Фиг. 151. Два способа, которыми ионы натрия могут занимать вакантный узел, находящийся рядом с ионом Ca^{2+} .

После ухода ионов натрия остается вакансия с теми же свойствами.

работ, например в книге Фрëлиха [10]). Связь между фазовым сдвигом и рассеянием энергии рассмотрена в гл. 17, где была получена формула

$$\operatorname{tg} \delta_a = \frac{16\pi n_a p^2}{3\epsilon kT} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (25.12)$$

Здесь n_a — число диполей (комплексов) в 1 см^3 , а p — их дипольный момент, который равен заряду e , умноженному на расстояние d между вакансией и ионом Ca^{2+} . Это расстояние равно диагонали грани элементарной кубической ячейки (фиг. 151). Величина ϵ представляет действительную часть диэлектрической постоянной, ω — частота, а τ — время *релаксации* комплекса; $1/\tau$ равна удвоенной средней частоте, с которой соседний ион Na^+ перескакивает в вакантный узел и обратно таким образом, что последний *остается* соседом иона Ca^{2+} (фиг. 151)¹⁾. Множитель 2 обусловлен тем фактом, что существует два равноценных пути для такого перехода. Потери достигают наибольшей величины при $\omega = 1/\tau$; частотная зависимость диэлектрических потерь изображена на фиг. 152.

Свободные ионы натрия вызывают проводимость по *постоянному* току, как это рассматривалось раньше. Поскольку при каждом переходе

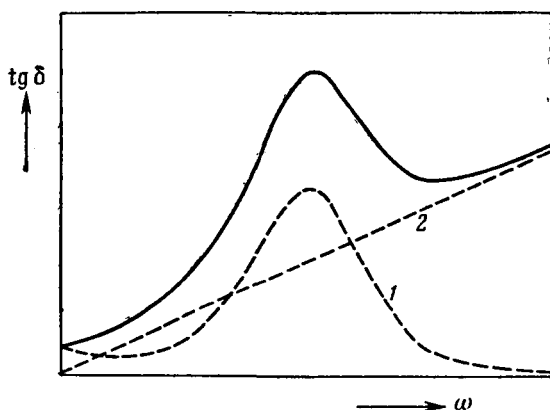
¹⁾ Кроме того, возможен переход самого иона Ca^{2+} в вакантный узел; однако вследствие двойного заряда иона обычно считают, что частота его переходов значительно ниже и движение этого иона можно не учитывать.

ион Na^+ перемещается на расстояние d , проводимость по постоянному току равна

$$\sigma_f = \frac{4n_f e^2 d^2}{kT \tau_d} \quad (25.13)$$

В этой формуле n_f — число свободных вакансий на единицу объема; τ_d — частота переходов такой свободной вакансии; d — длина диагонали грани элементарной ячейки (как и в предыдущей формуле). Эта проводимость на постоянном токе, не зависящая от частоты, конечно, также вызывает диэлектрические потери в переменном поле, но в противоположность предыдущему случаю потери на «проводимость» прямо пропорциональны числу периодов в единицу времени, т. е. частоте.

Кривая, соответствующая сумме обоих видов потерь, показана сплошной линией на фиг. 152. По частоте, соответствующей максимуму потерь,



Ф и г. 152. Частотные зависимости угла диэлектрических потерь (кривая 1) и потерь по постоянному току (кривая 2).

Частотная зависимость угла диэлектрических потерь возникает благодаря релаксации связанных вакансий в примесном хлористом натрии под действием переменного электрического поля. Затухание максимально для $\omega = 1/\tau$, где $1/\tau$ — средняя частота перескока такой вакансии. Потери по постоянному току вызваны миграцией отдельных вакансий и пропорциональны частоте. Сплошная кривая соответствует суммарному углу диэлектрических потерь примесного образца хлористого натрия (схематично).

и по низкочастотной проводимости (левая ветвь) можно определить соответственно n_a и n_f . Измеряя угол потерь как функцию частоты при различных температурах, можно получить данные об энергии связи комплекса. Конечно, угол потерь всегда определяется произведением концентрации и частоты переходов, и только это произведение можно в действительности определить как для свободной вакансии, так и для комплекса. Время релаксации также изменяется с температурой (по экспоненциальному закону)

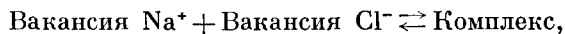
$$\tau = \tau_0 e^{Q/kT} \quad (25.14)$$

Здесь Q , как и раньше, энергия активации для перемещения дефектов. Она может быть определена по измерению примесной проводимости в низкотемпературной области, где наблюдается 100%-ная связь, или в области высоких температур, где связь по существу отсутствует и все комплексы диссоциированы.

Подобный анализ экспериментальных соотношений между проводимостью, температурой и частотой показал [13], что для NaCl частота пере-

хода связанной вакансии примерно в три раза больше частоты перехода свободной вакансии при комнатной температуре. Это означает, что переход иона Na^+ в связанную вакансию происходит легче, чем в свободную. Такая разница обусловлена электростатическим действием соседнего, дважды заряженного иона Ca^{2+} . Так как энергии активации обоих переходов равны (в пределах экспериментальных ошибок), то эта разница связана, по-видимому, с частотой колебаний иона Na^+ около вакансий.

В работе [13] было также показано, что степень связи между вакансиями и ионами Ca^{2+} не может быть достаточно хорошо описана одной энергией активации, нет также хорошего соответствия между парциальными концентрациями связанных и свободных вакансий, с одной стороны, и общей концентрацией ионов Ca^{2+} — с другой. При температуре 100°C и 0,3 мол. % Ca в кристалле было лишь 0,003 мол. % свободных вакансий и 0,07 мол. % связанных вакансий. Это указывает, что большинство остальных дефектов существует или в виде высших комплексов, или в виде второй фазы. Кроме того, при высоких температурах равновесная концентрация комплексов изменяется за счет второй реакции:



которая происходит лишь, если концентрация вакантных узлов ионов Cl^- при тепловом равновесии достигает достаточно большой величины.

Совместное изучение проводимости и эффекта последствия при измерениях в ионных кристаллах с примесями проводилось многими исследователями [3, 17]. Более подробно эти вопросы обсуждаются в обзорной статье Лидьярда [16], где содержится также обстоятельное рассмотрение теории (см., кроме того, § 4).

§ 4. Диффузия

Одновременное измерение ионной проводимости σ и коэффициента диффузии D иона (или дефекта), ответственного за нее, дает возможность исследовать выполнимость «обобщенного соотношения Эйнштейна»

$$D = f \frac{kT}{Ne^2} \sigma, \quad (25.15)$$

где f — корреляционный множитель (см. гл. 24). Диффузия ионов должна быть измерена при условиях, наиболее приближающихся к стационарному состоянию, т. е. в отсутствие градиентов концентрации. С этой целью используются радиоактивные изотопы (меченые атомы). При участии в процессе диффузии только одного сорта ионов для диффузии меченых ионов должно точно выполняться соотношение (25.15). Тогда из сравнения измеренных и рассчитанных величин можно определить численную величину корреляционного множителя. Кроме того, этот множитель можно получить теоретически для различных механизмов диффузии дефектов, так что, зная его экспериментальную величину, можно судить о действительном механизме диффузии. К сожалению, обычно процесс диффузии усложняется различными факторами. Когда в процессе проводимости участвует больше одного сорта дефектов, для сравнения теоретических и экспериментальных величин нужно использовать только ту часть проводимости σ , которая обусловлена мечеными атомами, и в левую часть (25.15) нужно ввести дополнительный множитель $\alpha \leq 1$, называемый *числом переноса*

иона. В своей работе Лидьярд [16] приводит числа переноса для большого числа кристаллов. Даже если эта поправка должным образом учтена, на практике обычно наблюдается расхождение между коэффициентом диффузии, измеренным с помощью меченых атомов, и коэффициентом, рассчитанным по величине проводимости. Во многих случаях такое расхождение связано с тем, что незаряженные дефекты, например пары вакансий или связанные комплексы, участвуют в диффузии, которая, конечно, не дает вклад в проводимость, ибо их числа переноса обязательно равны нулю.

Большинство исследований, как и в других случаях, выполнено с щелочногалогенидными соединениями и с галогенидными соединениями серебра. Среди работ, относящихся к изучению последней группы кристаллов, следует отметить работу Комптона и Маурера [6]. Данные по диффузии и проводимости ионов серебра при высокой температуре отличаются друг от друга, хотя энергии активации этих процессов практически равны. В низкотемпературной (примесной) области, где концентрация вакансий определяется исключительно присутствием двухвалентных атомов примеси, а энергия активации, находящаяся по зависимости проводимости от температуры, соответственно мала, это отличие незначительно и, кроме того, не зависит от температуры. Корреляционный множитель составляет 0,8, что в случае решетки хлористого серебра характерно для вакансионного механизма. Число переноса ионов серебра равно единице, а нейтральные пары не образуются (они должны *увеличивать* измеренный коэффициент диффузии по отношению к рассчитанной величине вместо *понижения* его, как это наблюдается в действительности). По этой причине разница при высокой температуре должна быть отнесена за счет гораздо меньшего корреляционного множителя, величина которого ($\sim 0,3$) может быть объяснена только на основе предположения о том, что при этих температурах перемещение ионов Ag^+ происходит (по крайней мере частично) *по межузлиям* (см. гл. 18, § 2). При упомянутом механизме диффузии теоретическая величина f равна $1/3$ для решетки хлористого серебра. Подробности можно найти в статье [6]. Теоретическое рассмотрение [14] и более поздние экспериментальные данные [9] подтверждают, что в AgCl ионы перемещаются по межузлиям. Согласно расчетам [14], обычное перемещение по межузлиям не может происходить вследствие очень большого значения соответствующей энергии активации. Энергия активации для механизма перемещения по межузлиям путем вытеснения должна лежать между 0 и 0,8 эв. Это удовлетворительно согласуется с экспериментально измеренной величиной энергии активации для собственной проводимости в AgCl , равной 0,87 эв.

Между коэффициентами диффузии ионов Na^+ в щелочногалогенидных соединениях, измеренными методом меченых атомов и по величине проводимости, существует большая разница, наиболее заметная в структурно-чувствительной низкотемпературной области. Это можно объяснить [17] одновременным перемещением незаряженных связанных комплексов, образованных вакантными узлами ионов Na^+ и всегда присутствующими двухвалентными ионами Ca^{2+} . Последние имеют почти такой же ионный радиус, что и у ионов Na^+ , и поэтому легко растворимы в NaCl . Результаты, полученные при измерении диэлектрических потерь (см. § 3), также свидетельствуют о существовании таких комплексов, хотя в отношении числа комплексов эксперименты не дают достаточно хорошего количественного совпадения.

Такие же результаты были получены при изучении диффузии ионов K^+ в KCl , содержащем в качестве примеси стронций [20]. Как и в NaCl , с ком-

плексами (вакантный узел иона K^+ и ион Sr^{2+}) связана большая часть наблюдаемой диффузии.

Лидьярд [16] рассмотрел с теоретической точки зрения равновесие между двухвалентными атомами примеси и вакансиями в хлористом натрии. Поскольку существует 12 положений, которые может занять катионная вакансия около двухвалентного положительного иона (см. фиг. 151), равновесная концентрация таких связанных пар описывается уравнением

$$\frac{pc}{(1-p)^2} = 12 \exp \left[\frac{\Delta G}{kT} \right]. \quad (25.16)$$

Здесь ΔG — свободная энергия связи такой пары, c — концентрация ионов примеси и p — степень связи этих ионов с вакантными узлами ионов Na^+ . Когда существует градиент концентрации, пары вызывают диффузионный поток. Если предположить, что вакансии не затрудняют движение комплексов, т. е. если частота переходов вакансий ν_V выше частоты переходов связанных ионов примеси ν_i , то коэффициент диффузии комплексов будет равен

$$D = \frac{1}{3} a^2 \nu_i \frac{d}{dc} (pc). \quad (25.17)$$

Множитель $1/3$ включен по геометрическим соображениям; a — постоянная решетки. Если же частота переходов вакансий меньше или равна частоте переходов ионов, то ν_i в этом выражении необходимо заменить приведенной частотой

$$\frac{\nu_i \nu_V}{\nu_i + \nu_V}.$$

Следовательно, D зависит от концентрации примеси. Подставляя (25.16) в (25.17), получаем

$$D(c) = \frac{a^2}{3} \frac{\nu_i \nu_V}{\nu_i + \nu_V} \left\{ 1 - \left[1 + 48c \exp \left(\frac{\Delta G}{kT} \right) \right]^{-1/2} \right\}. \quad (25.18)$$

Таким образом, измеряя D , можно судить о степени связи p .

Вывод соотношения (25.18) основан на предположении о том, что время жизни комплексов велико по сравнению с их средним временем перескока. Если же это предположение не оправдывается, то получаются более сложные выражения, практическое значение которых невелико. Однако к $NaCl$, содержащему кальций, вышеописанное приближение вполне применимо.

Диффузия комплексов такого вида может быть важна также в металлах (эффект Джонсона), за исключением благородных металлов, в которых, согласно оценкам, энергия связи двухвалентного иона примеси и вакансии мала. В меди она оказалась меньше 0,1 эв, что намного отличается от величины, полученной Зегером (см. [37] к гл. 5) для энергии связи между двумя вакансиями в этом металле и равной 0,3 эв. Во всяком случае, при повышенных температурах, когда в благородных металлах происходит диффузия, диссоциация всегда полная.

Хавен [13] сравнил свои данные по низкочастотной проводимости в $NaCl$, рассмотренные в предыдущем параграфе, с экспериментальными результатами по диффузии радиоактивных ионов Na^+ . В решетке этого типа корреляционный множитель для диффузии вакансий равен 0,65, а число переноса для иона Na^+ составляет 0,86. В процессе диффузии меченых

ионов принимают участие также связанные вакансии $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$. Как и раньше, это не влияет на проводимость, а выражение для коэффициента диффузии меченых ионов должно теперь выглядеть иначе:

$$D = D_{\text{связ.}} + \frac{0,55kT}{Ne^2} \sigma. \quad (25.19)$$

На практике экспериментальные результаты могут быть очень хорошо описаны математически без использования $D_{\text{связ.}}$, по крайней мере при средних температурах. Поэтому очевидно, что или степень связи между вакантными узлами ионов Na^+ и Cl^- очень мала, или подвижность связанных пар очень низка. В противоположность этому установлено, что вкладом связанных пар вакантного узла иона Na^+ и иона Ca^{2+} в диффузию меченых ионов при низких температурах пренебрегать *нельзя*.

Работа Хавена [13] рассмотрена здесь так подробно, чтобы показать, как много данных можно получить из простых измерений проводимости по постоянному и переменному току.

Ионизирующее облучение (рентгеновские или γ -лучи) уменьшает ионную проводимость NaCl , содержащего в качестве примеси двухвалентные металлические ионы [19]. Объясняется это тем, что облучение вызывает появление свободных электронов, которые захватываются вакантным узлом галоидного иона с образованием *электрически нейтрального F-центра* (см. гл. 26). В результате рассматриваемые вакансии больше не принимают участия в процессе проводимости. Обнаружено также, что в этом случае скорость самодиффузии уменьшается.

На ионную проводимость *чистого* NaCl облучение влияет лишь незначительно. Вероятно, процесс захвата идет более интенсивно в присутствии связанных двухвалентных ионов. Возможно, что электрон присоединяется только к связанным вакансиям, т. е. нарушается равновесие лишь связанных вакансий. Число свободных вакансий без электрона также будет уменьшаться, приводя к наблюдаемому уменьшению проводимости.

Особым видом проводимости в изоляторах является *диэлектрический пробой*, который возникает при очень высокой напряженности приложенного электрического поля ($\sim 10^6$ в/см). Атомная теория пробоя весьма сложна и не будет здесь обсуждаться. Обычно наличие дефектов решетки значительно *увеличивает* электрическую прочность, особенно в тех случаях, когда напряжение прикладывается не сразу, а постепенно повышается до наступления пробоя. Пластическая деформация (например, сжатие) может заметно увеличить электрическую прочность [15]. Дислокации и возникающие точечные дефекты, вероятно, создают центры зарождения для выделения металлических ионов; в результате образуются проводящие металлические мостики, которые понижают напряженность электрического поля в образце.

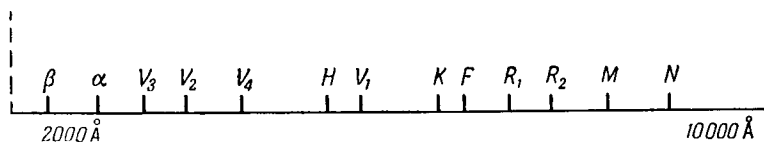
Фотопроводимость рассмотрена в следующей главе, поскольку это явление имеет скорее электронный, нежели ионный характер.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ С ДЕФЕКТАМИ

Дислокации и точечные дефекты существенно влияют на оптические свойства ионных кристаллов (такие, как положение и форма полос в оптической, инфракрасной и ультрафиолетовой области спектра). В свою очередь свет действует на электрическую проводимость и другие электронные свойства этих кристаллов. Упомянутые влияния связаны главным образом с существованием определенных *центров*, некоторые из которых уже рассматривались в гл. 25. В настоящей главе мы очень кратко обсудим свойства *центров окраски* двух групп ионных кристаллов, в которых центры играют важную роль: щелочногалоидных соединений и галоидных соединений серебра. Хотя эти вопросы интенсивно изучаются, однако многие детали еще неясны. Именно по этой причине мы ограничиваемся здесь только общим рассмотрением.

§ 1. Центры окраски в щелочногалоидных соединениях

В большинстве щелочногалоидных кристаллов, если их нагревать в атмосфере пара металла или облучать рентгеновскими лучами при обычных температурах, наблюдается сильное *окрашивание*, видимое невооруженным глазом. Например, кристаллы KCl, подвергнутые рентгеновскому



Ф и г. 153. Приблизительное расположение полос поглощения, связанных с различными дефектами, в щелочногалоидных кристаллах (Варли [14]).
Пунктиром отмечен край основной полосы.

облучению, становятся синими, а кристаллы NaCl — желтыми. При тщательном изучении спектров поглощения удалось обнаружить широкую полосу поглощения, так называемую *F-полосу* (от слова Farbzentrum, немецкого названия центров окрашивания). Многие детали этого поглощения были описаны Полем и его сотрудниками в 30-х годах. В табл. 30 приведены приблизительные длины волн, соответствующие середине *F*-полос в различных щелочногалоидных соединениях (см. также фиг. 153).

Таблица 30

Положение F -полос в щелочногалоидных кристаллах

Кристалл	λ , Å
NaCl	4650
NaBr	5400
KCl	5630
KBr	6300
KJ	6850
RbCl	6240

Де Бур [2] предложил следующую модель гипотетического центра, который должен вызывать появление F -поглощения. Этот « F -центр» состоит из вакантного узла отрицательного иона (с эффективным положительным зарядом), который захватил электрон, т. е. стал нейтральным. В действительности этот электрон следует рассматривать как последовательно связанный со всеми ближайшими металлическими ионами (см. гл. 24). С точки зрения квантовой механики описанная система очень напоминает атом водорода; устойчивые орбиты в кристалле имеют радиусы, сравнимые с соответствующими радиусами устойчивых электронных орбит в атоме водорода с точностью до множителя ϵ — диэлектрической постоянной кристалла. Выше уровня основного состояния существует сходящийся ряд дискретных возбужденных уровней, которые кончаются непрерывным спектром ионизации. F -поглощение соответствует переходу из основного состояния в первое возбужденное состояние. Оказалось, что эта модель очень хорошо объясняет действительное расположение полос во многих, если не во всех, ионных кристаллах.

При более детальном исследовании формы кривой поглощения был обнаружен пик в коротковолновой части F -полосы, который получил название K -полосы; полагали, что он связан с переходом электрона центра в более высокое возбужденное состояние. В результате недавнего изучения процессов обесцвечивания (см. ниже) оказалось, что K - и F -полосы отличаются по своим свойствам и, вероятно, связаны с различными центрами.

Со стороны коротких длин волн F -полосы заходят довольно далеко в ультрафиолетовую область. Это означает, что имеется конечная вероятность ионизации F -центра.

Кристаллы, которые под действием избыточного металлического пара приобрели другой цвет, называются *аддитивно окрашенными* кристаллами. Их окраска связана с появлением в кристалле избыточного по сравнению со стехиометрическим составом числа ионов одного сорта. Для сохранения нейтральности должны либо появиться вакансии в узлах, обычно занятых ионами другого сорта, либо оказаться занятыми межузлия. Когда эти вакансии или другие дефекты, возможно имеющиеся в решетке, захватывают электроны (или дырки), возникают центры.

Как уже отмечалось выше, подобные центры могут образоваться (хотя обычно в меньшем количестве) в щелочногалоидных соединениях нормального стехиометрического состава при облучении рентгеновскими лучами, γ -квантами или быстрыми электронами (*фотохимическое окрашивание*; см. также гл. 27). Предполагается, что при поглощении излучения высокой

энергии образуются как дефекты решетки (вакансии, но не межузельные ионы, ибо последние обычно не встречаются в чистых щелочногалоидных кристаллах), так и *экситоны* (*пары электрон — дырка*; см. ниже). При различных процессах рекомбинации, которые могут происходить, очень вероятно также образование *F*-центров. Кроме того, будут возникать вакантные узлы положительных ионов, которые могут служить ловушками *дырок*. Такие центры называются *V*-центрами; они приводят к появлению соответствующих полос поглощения (фиг. 153).

Третий метод окрашивания ионных кристаллов состоит в *электролизе* при повышенной температуре. Ионы металла собираются у катода и, если принять определенные меры предосторожности, диффундируют обратно в кристалл, создавая таким образом местный избыток ионов металла по сравнению со стехиометрическим составом. Заряд этих ионов компенсируется одновременным появлением вакантных узлов отрицательных ионов. Таким образом, могут образовываться *F*-центры, которые частично диссоциируют при повышенной температуре электролиза на положительно заряженные вакансии и электроны. Вакансии в свою очередь принимают участие в процессе электролиза. Аналогичные процессы происходят и около анода, так что возникающие различные дефекты могут взаимодействовать между собой. Эти процессы в щелочногалоидных соединениях легче описать, если предположить, что *F*-центры образуются у катода, а *V*-центры — у анода.

Если кристалл, окрашенный облучением при комнатной температуре, освещать светом, длина волны которого соответствует *F*-полосе (т. е. в видимой области спектра или даже просто белым светом), то будет наблюдаться постепенное уменьшение *F*-поглощения — *обесцвечивание*. Вместо *F*-полосы появляются другие полосы поглощения, расположенные в области больших длин волн. Соответственно порядку увеличения длины волны они называются *R*₁-, *R*₂-, *M*- и *N*-полосами (см. фиг. 153). Согласно предположению Зейтца [12], они вызываются возбуждением сложных центров, состоящих больше, чем из одной вакансии и возникающих путем коагуляции *F*-центров при обесцвечивании. Причину такой коагуляции легко понять, если вспомнить, что, когда *F*-центр теряет электрон под действием облучения, соответствующая вакансия снова будет положительно заряженной. Затем она может присоединиться (при не слишком низкой температуре) к движущемуся вакантному узлу положительного иона, заряженному отрицательно, и образовать нейтральную пару. Как показано в предыдущей главе, в щелочногалоидных кристаллах вакантный узел положительного иона очень подвижен при комнатной температуре. Нейтральная пара также очень подвижна и может в свою очередь захватываться другими дефектами. В результате могут образовываться даже коллоидальные частицы щелочного металла, особенно при более высоких температурах.

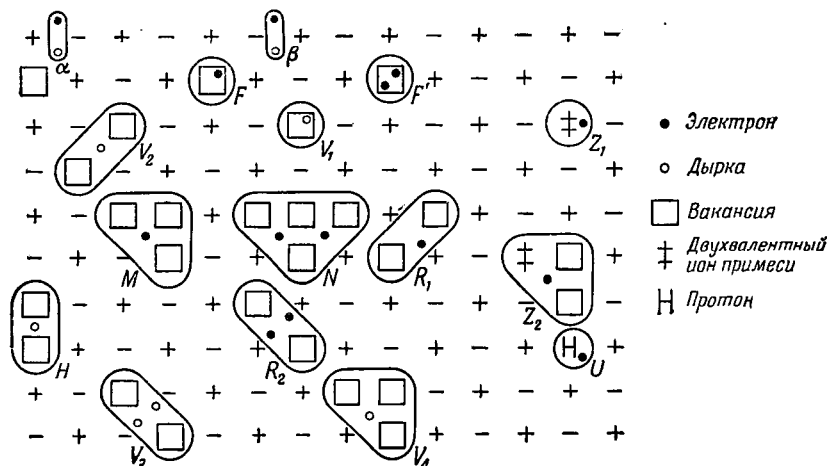
Уже здесь следует отметить, что очень трудно приписать отдельным центрам или комплексам центров определенные полосы поглощения. Часто даже названия центров и соответствующих полос поглощения не совпадают, так как интерпретация последних уже несколько раз изменялась.

Другим способом получения *M*-полос и др. является аддитивное окрашивание кристалла при высокой температуре, когда образуется очень большое число потенциальных *F*-центров, сопровождаемое закалкой. Последующий отжиг при комнатной температуре приводит в этом случае к появлению сначала *F*-полосы, а впоследствии *M*-, *R*- и *N*-полос. По-видимому, они связаны со скоплениями вакансий, возникающими при большом пересыщении.

Зейтц [12] предложил следующие названия центров окраски (фиг. 154). (их отнюдь не следует считать окончательными):

- M -центр = F -центр + Нейтральная пара вакансий = 2 вакантных узла отрицательных ионов + 1 вакантный узел положительного иона + 1 электрон,
 R_1 -центр = F -центр + Вакантный узел отрицательного иона = 2 вакантных узла отрицательных ионов + 1 электрон,
 R_2 -центр = F -центр + F -центр = 2 вакантных узла отрицательных ионов + 2 электрона,
 N -центр = 3 вакантных узла отрицательных ионов + 1 или 2 вакантных узла положительных ионов + 1 электрон (вызывающий большое сомнение).

Экспериментальные работы различных авторов [13, 6, 7] вызывают сомнения в правильности такой интерпретации центров. В работах [6, 7] кристаллы KCl освещались « F -светом», *поляризованным* в направлении $[011]$;



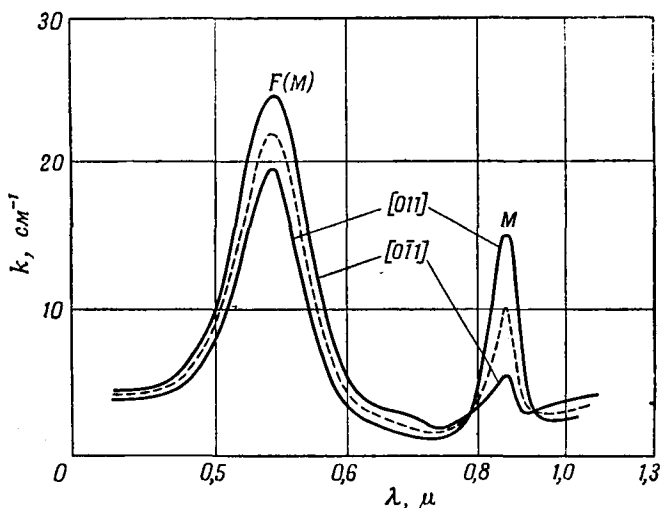
Ф и г. 154. Схемы различных центров окраски в щелочногалоидных кристаллах по Зейтцу.

Трактовка F' -центров V_1-V_4 — центров и примесных центров является весьма спорной.

свет падал вдоль направления $[100]$. Затем с помощью другого поляризованного пучка света измерялось поглощение F -, M -, R - и N -полос (которые были еще до освещения, причем кристалл подвергался закалке). Оказалось, что после *нескольких* минут освещения первым пучком света F -поглощение поляризованного по $[011]$ света (т. е. поляризованного в той же плоскости, что и первый пучок) *уменьшалось*, в то время как M -поглощение света такой же поляризации *увеличивалось*. Наоборот, поглощение света, поляризованного в перпендикулярном направлении $[0\bar{1}1]$, постепенно увеличивалось в F -полосе и уменьшалось в M -полосе (фиг. 155). Этот *дихроизм* M - и F -полос можно было наблюдать лишь при температурах, меньших 200°K ¹⁾. Освещение светом, соответствующим M -полосе, не вызывало никакого эффекта. После освещения светом, соответствующим F -полосе, также не появлялся дихроизм, если M -центры до этого отсутствовали.

¹⁾ В работе [17*] появление дихроизма наблюдалось в случае облучения при комнатной температуре.— *Прим. ред.*

Для всех этих явлений предложено следующее объяснение. Предположим, что M -центры *анизотропны* и имеют дополнительную полосу поглощения [$F(M)$ -полоса], почти совпадающую по длине волны с F -полосой, но не связанную с ней. Оси M -центров всегда направлены вдоль $\langle 110 \rangle$. В этом случае дихроизм в F -полосе возникает не от изотропных F -центров, а от $F(M)$ -полосы. Освещение светом, соответствующим F -полосе [или, точнее, $F(M)$ -полосе], вызывает *переориентацию* M -центров, т. е. поворот осей большинства из них вдоль вектора электрического поля. В результате поглощение света, поляризованного в этом направлении, в $F(M)$ -полосе уменьшается, а в самой M -полосе увеличивается. Чтобы понять вышеизложенное, следует предположить, что переход, вызывающий $F(M)$ -поглощение, происходит лишь под действием света, поляризованного



Ф и г. 155. Кривые, характеризующие F - и M -поглощение в КСІ после освещения поляризованным по направлению $[011]$ светом, соответствующим F -полосе.

Под действием света, поляризованного в том же направлении, F -поглощение уменьшается, в то время как свет, поляризованный перпендикулярно, увеличивает поглощение, которое было до освещения (пунктирная линия) (ван Дорн и Хавен [6]).

перпендикулярно к большей оси центра, тогда как истинное M -поглощение чувствительно только к свету, поляризованному *вдоль* оси центра¹⁾.

Согласно модели, предложенной ван Дорном [5], анизотропный M -центр представляет собой два соседних F -центра (два вакантных узла отрицательных ионов и два электрона, т. е. R_2 -центр по номенклатуре Зейтца), а R -центры состоят из комбинации по крайней мере трех центров. Исследование с помощью поляризованного света показало [13], что для R -центров предпочтительным направлением является $[111]$. В этом случае они не могут быть такими центрами, как предположил Зейтц.

Недавно несколько авторов подтвердили работу [13] и другие аналогичные исследования и распространили их на иные случаи, однако мы не будем останавливаться на их описании. Например, Конитцер и Маркем [9] нашли, что после обесцвечивания ширина F -полосы

¹⁾ Кроме предположения о перекрытии полос F - и M -центров, предложено и другое объяснение наблюдаемому взаимодействию F - и M -полос. В этом объяснении [18*, 19*] предполагается наличие взаимодействия F - и M -центров и перенос энергии между ними. — Прим. ред.

увеличивается. На основании этого можно предполагать наличие участка $F(M)$ -полосы, расположенного около F -полосы, который, конечно, начинает играть более важную роль по мере обесцвечивания последней.

Новые ценные данные по анизотропии центров были получены при исследованиях с помощью метода парамагнитного резонанса [8, 3]. Упомянутые данные также свидетельствуют о существовании анизотропных центров окраски в щелочногалогидных соединениях. Метод основан на определении взаимодействия между связанным с центром электроном и соседними ионами, когда по этим ионам «движется» электрон. Орбита электрона может рассматриваться как линейная комбинация атомных орбит соседних ионов. Возможно много таких комбинаций, которые приводят ко многим спиновым резонансным линиям поглощения, лежащим очень близко друг к другу. Анализ систем полос при помощи спектрометра с высокой разрешающей силой дает данные о симметрии центра¹⁾.

Вероятно, центры окраски описанных типов являются также центрами люминесценции: освещение светом с частотой, соответствующей их собственной полосе поглощения, вызывает характерную люминесценцию в ближней инфракрасной области спектра. Например освещение KCl светом, соответствующим F -полосе, приводит к люминесценции с длиной волны около 10 010 Å, светом, соответствующим M -полосе, — к люминесценции около 10 610 Å, и светом, соответствующим R -полосе, — к люминесценции около 12 340 Å [7].

Рядом с краем основной полосы поглощения кристалла, соответствующего переходу электрона от иона галоида к металлическому иону, т. е. из валентной зоны в зону проводимости, обнаружены узкие полосы поглощения, которые были названы *экситонными полосами* и обычно обозначаются греческими буквами α и β . По-видимому, эти полосы вызваны возбуждением электронов ионов галоида, окружающих вакантный узел отрицательного иона (α -полоса) или F -центр (β -полоса). Возбужденный электрон становится почти свободным, но не до конца, т. е. его «дырка» остается слабо связанной с ним и с вакансией. Время жизни такого «экситона» очень мало (меньше 10^{-8} сек). Таким образом, α - и β -полосы связаны с *захваченными экситонами*. При освещении светом, соответствующим β -полосе, F -поглощение увеличивается; очевидно, это означает, что ионы галоида теперь становятся полностью ионизованными.

Свободные экситоны приводят также к появлению полосы поглощения, расположенной еще ближе к краю основной полосы поглощения и простирающейся в длинноволновую сторону. Это так называемый длинноволновый хвост края основной полосы поглощения. Как мы увидим ниже, он является весьма структурночувствительным.

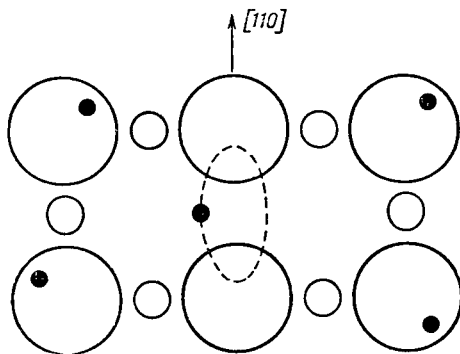
После воздействия на кристалл рентгеновских лучей при достаточно низкой температуре (жидкий воздух) или после выдержки в парах галоида [11] рядом с видимой F -полосой появляются V -полосы, соответствующие оптическому поглощению в области коротких волн. В некоторых кристаллах удалось разрешить 4 отдельные полосы поглощения; они были названы соответственно V_1 -, V_2 -, V_3 - и V_4 -полосами. Центры, вызывающие это поглощение, а именно V -центры, уже упоминались ранее. До недавнего

¹⁾ Ценные сведения о свойствах анизотропных центров могут быть получены из исследования явления поляризованной люминесценции кристаллов с кубической решеткой, обнаруженного и изученного Феофиловым [20*]. Этим методом была установлена, в частности, [110]-ориентация M -центров в LiF и NaF [21*]. Различную информацию об анизотропных центрах дает также изучение пьезоспектроскопического эффекта в кристаллах, исследованного Каплянским [22*, 23*].— *Прим. ред.*

времени считалось, что они являются противоположностью F -центров, т. е. что они представляют собой дырки, захваченные вакансиями. Зейтц [12] предложил следующую весьма гипотетическую модель V -центров (см. фиг. 154):

- V_1 -центр = Вакантный узел положительного иона + Дырка = Противоположность F -центру,
 V_2 -центр = 2 вакантных узла положительных ионов + Дырка = Противоположность R_1 -центру (в интерпретации Зейтца),
 V_3 -центр = $2V_1$ = 2 вакантных узла положительных ионов + 2 дырки = Противоположность R_2 -центру (в интерпретации Зейтца),
 V_4 -центр = Нейтральная вакансионная пара + V_1 = 2 вакантных узла положительных ионов + Вакантный узел отрицательного иона + Дырка = Противоположность M -центру (в интерпретации Зейтца).

V -центры устойчивы лишь при низких температурах. Очевидно, что энергия связи дырки с вакантным узлом положительного иона гораздо



Фиг. 156. Модель Кёнига [3, 16] для V_1 -центра в щелочногалогидных кристаллах. Дырка одновременно принадлежит двум соседним отрицательным ионам, между которыми нет положительного иона. Отрицательные ионы вместе имеют только один электрон и могут рассматриваться как молекулярный галогидный ион. Большие кружки — отрицательные галогидные ионы; маленькие кружки — положительные металлические ионы; черные кружки — электроны.

меньше энергии связи электрона с вакантным узлом отрицательного иона, ибо уже при незначительном повышении температуры V -поглощение в кристалле исчезает, т. е. центры «ионизируются». Поэтому, в частности, V -центры в щелочногалогидных кристаллах изучены менее полно, чем F -центры.

Опыты по спиновому резонансу в кристаллах KCl [3] и LiF [16] совершенно определенно показали, что V_1 -центры в указанных кристаллах не являются сферически симметричными. Возникновение сверхтонкой структуры резонансной линии лучше всего можно объяснить появлением соответственно молекулярного иона Cl_2^- или молекулярного иона F_2^- . Другими словами, дырка одновременно принадлежит двум соседним отрицательным ионам и может считаться «самозахваченной» (фиг. 156). Ось симметрии этой системы в соответствии с экспериментальными данными расположена вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Описание центра как молекулы, образованной «оставшимися» атомами, особенно если центр состоит более чем из одного дефекта, очень удобно. Устойчивость такого центра можно

сравнивать с устойчивостью молекул, не связанных в кристаллическую решетку¹⁾.

Облучение при еще более низкой температуре (жидкий водород) вызывает появление не V_1 -полосы, а другой, так называемой H -полосы, несколько сдвинутой в сторону коротких волн. Обычно считают, что она появляется в результате существования центров, состоящих из нейтральной пары вакантных узлов и дырки (см. фиг. 154). Такой центр можно рассматривать как нейтральную пару вакантных узлов (положительного и отрицательного иона), у которой один из соседних отрицательных ионов теряет электрон²⁾. При нагреве H -центры теряют свою слабосвязанную дырку (она здесь слабее связана, чем даже в V -центре). Дырка или может быть захваченной вакантным узлом металлического иона (образуя V_1 -центр) или аннигилировать с F -центром. Действительно, H -полоса легко обесцвечивается после нагрева до температуры жидкого воздуха, а F -полоса (одновременно образующаяся при 20° K) в этом случае уменьшает свою интенсивность.

Другой моделью H -центра является вакантный узел положительного иона, связанный с двумя дырками. Такая модель является противоположностью модели F' -центра, рассмотренной ниже. Согласно работе [14], H -центр должен состоять из иона галоида в межузлии, захватившего дырку. Однако последняя модель кажется маловероятной, так как нет других доказательств существования межузельных отрицательных ионов.

Облучение при низкой температуре приводит к образованию практически такой же F -полосы, по крайней мере в начале, лишь скорость ее формирования несколько уменьшается. Однако F -полоса, образовавшаяся путем облучения при температуре жидкого гелия, неустойчива: она обесцвечивается самопроизвольно, даже в отсутствие света, в процессе выдержки при этой температуре.

Для объяснения такой нестабильности было выдвинуто предположение о том, что при рассматриваемых условиях образуются различные центры F - и V -типа, расположенные очень близко друг от друга, причем за счет квантовомеханического туннельного эффекта электроны могут переходить от одного центра к другому. Такое скопление дефектов говорит о том, что под действием рентгеновского облучения они образуются около определенных предпочтительных мест в кристаллической решетке. Ниже мы увидим, что, вероятно, этими дефектами являются дислокации. При нормальных температурах скопления рассасываются путем диффузии так быстро, что туннельный эффект не играет роли.

При низкой температуре наблюдается еще одна слабая полоса поглощения, тесно связанная с F -полосой. Она была названа F' -полосой; считается, что она возникает благодаря F -центрам, захватившим дополнительный электрон. Конечно, эти F' -центры (см. фиг. 154) очень неустойчивы и при повышении температуры распадаются на F -центры и электроны. Освещение светом с частотой, соответствующей F' -полосе, приводит к тому, что F' -центры теряют свой второй электрон. Электроны захватываются свободными вакантными узлами отрицательных ионов, и образуются новые F -центры, в результате чего возникает типичная люминесценция в инфракрасной области, которую можно непосредственно сравнить с F -, M - и т. п. люминесценцией, рассмотренной выше. Обратный процесс — образование

¹⁾ K r ö g e r, частное сообщение.

²⁾ В работе [24*] показано, что H -центры анизотропны и ориентированы вдоль [110], это расходится с описанной моделью H -центра. — Прим. ред.

F' -центров из F -центров — действительно происходит при низкой температуре после освещения кристаллов, содержащих заметную F -полосу, светом соответствующей частоты.

Примеси в щелочногалоидных соединениях вызывают еще и другие полосы поглощения. Введение двухвалентных металлических ионов приводит к образованию ряда полос поглощения, обозначаемых Z . Центры, обуславливающие эти полосы, образуются в какой-то степени подобно F -центрам и другим, а именно: вакантный узел отрицательного иона, заряженный положительно, замещается ионом M^{2+} (с зарядом того же знака). Наиболее заметные полосы в KCl , содержащем Ca , расположены около F -полосы со стороны длинных волн и называются Z_1 - и Z_2 -полосами. Зейтц предполагал, что Z_1 -центры содержат ион Ca^{2+} плюс электрон, между прочим и потому, что освещение светом частотой F -полосы приводит к Z_1 -поглощению. Новые данные, полученные Пиком [11] при исследовании обесцвечивания и фотопроводимости этих центров, показывают, что они скорее содержат вакантный узел положительного иона¹⁾. По предположению Зейтца, Z_2 -центр состоит из иона Ca^{2+} , нейтральной вакансионной пары и электрона, так как такие центры образуются при нагреве кристалла, содержащего Z_1 -центры. Однако Пик считает, что Z_2 -центры аналогичны F -центрам²⁾. Эти разногласия, как и многие другие, возникающие при изучении центров окраски, все еще не разрешены.

Последний рассматриваемый здесь тип центров возникает в тех случаях, когда *гидриды* щелочных металлов смешиваются с галоидами. Тогда протоны заменяют некоторые отрицательные ионы и действуют как центры поглощения, называемые U -центрами. Они вызывают полосы поглощения в ближней ультрафиолетовой области спектра (2280 Å в KBr). Освещение U -полос светом, соответствующим их частоте, при комнатной температуре приводит к обесцвечиванию и образованию F -полосы. Это означает, что нейтральные атомы водорода уходят из кристалла, оставляя после себя вакансии. Однако при очень низких температурах после освещения вместо F -полосы появляется α -полоса. Очевидно, в этом случае из кристалла уходят протоны, оставляя электроны.

Примеси оказывают и другое влияние на оптические свойства кристаллов, например прямо путем изменения равновесной концентрации дефектов, а также за счет действия на дислокации (см. ниже).

§ 2. Фотопроводимость

Измерение *фотопроводимости* является удобным средством изучения природы и свойств различных центров в гетерополярных соединениях, таких, как щелочногалоидные кристаллы. Освещение светом или ионизирующее облучение окрашенных кристаллов почти всегда вызывает определенную электронную проводимость. Ее величина и зависимость от температуры, длины волны и т. д. дают важные данные о центрах, которыми обусловлена проводимость. Многие из приведенных выше выводов основывались главным образом на результатах измерений фотопроводимости (например, [11]). Однако мы не имеем возможности обсуждать здесь теорию этого явления и отсылаем читателя к работе Зейтца [12], хорошо известной статье Анкер и Тафта [1] и к обзору Пика [11].

¹⁾ В работе [25*] показано, что Z_1 -центр изотропен; это подтверждает правильность модели Зейтца.— *Прим. ред.*

²⁾ В работах [25*, 26*] установлен анизотропный характер Z_2 -центров.— *Прим. ред.*

§ 3. Фотолитическое окрашивание галоидных соединений серебра

До сих пор мы ограничивали наше рассмотрение только щелочно-галоидными кристаллами. В *галогенидах серебра* положение с оптическими центрами во многих отношениях совершенно иное. Галогениды серебра очень важны вследствие своих оптических свойств, благодаря которым их используют в качестве фотоматериалов. Как уже отмечалось, в галогенидах серебра вследствие более гомеополярного характера их межионных сил связи (AgJ , последний из ряда галогенидов серебра, даже кристаллизуется в структуру цинковой обманки, типичную гомеополярную структуру; см. гл. 1) происходит разупорядочение по Френкелю, а не по Шоттки, как в щелочногалоидных соединениях. При не слишком высоких температурах преобладающими равновесными дефектами в AgCl и AgBr будут межузельные ионы Ag^+ и вакантные узлы иона Ag^+ . Межузельные ионы очень подвижны, при комнатной температуре частота их перехода порядка 10^{10} сек^{-1} , а при $100^\circ \text{ К} — 10^4 \text{ сек}^{-1}$. Энергия активации перехода для таких ионов всего около $0,1 \text{ эв}$. Энергия активации перехода для вакантных узлов ионов Ag^+ значительно больше и составляет $0,36 \text{ эв}$ [4]. Когда температура поднимается выше нескольких сот градусов Цельсия, в галогенидах серебра появляется, вероятно, некоторое количество дефектов Шоттки. Косвенный признак появления дефектов Шоттки состоит в искажении контуров различных полос поглощения при высоких температурах [12]; такое искажение может быть вызвано конденсацией вакансий на дислокациях.

В чистых галогенидах серебра не существует явно выраженных полос поглощения, таких, как в щелочногалоидных соединениях. Нет также и резкого края основной полосы поглощения; вместо него наблюдается размытый длинноволновый хвост. Если кристаллы AgBr и AgCl осветить светом, соответствующим этому хвосту, или подвергнуть ионизирующему облучению, то появляется поглощение в широкой области частот в видимой части спектра, т. е. визуально наблюдаемое *почернение*. Это хорошо известное *фотолитическое почернение* под действием видимого света или ультрафиолета. Вероятно, облучение вызывает диссоциацию экситонов на электроны и дырки, которые мигрируют к подходящим дефектам, образуя центры поглощения. На первой стадии почернения центры, ответственные за поглощение, подобны центрам окраски в щелочногалоидных кристаллах, но содержат один или несколько атомов. Если температура не слишком низка, то на более поздних стадиях проявления происходит *коагуляция* и коллоидные частицы серебра, состоящие из многих атомов серебра, собираются в центры — *зерна серебра*. Теперь поглощение вызывается главным образом *рассеянием*. Степень почернения после облучения намного повышается, если кристалл предварительно деформировать; при низких температурах некоторая предварительная деформация даже необходима, чтобы почернение вообще происходило. Вероятно, появляющиеся дислокации действуют как места предпочтительного образования центров фотолиза и зерен серебра. Такой вывод убедительно подтвердила работа, выполненная Митчелом с сотрудниками несколько лет тому назад (*декорирование дислокаций*), уже упомянутая в гл. 5.

По-видимому, ионы Ag^+ + электроны не являются основными фотолитическими центрами (этой точки зрения придерживается Зейтц). Обычно имеется слишком мало межузельного серебра, способного вызвать

наблюдаемое почернение. Кроме того, нельзя предполагать, что электрон очень сильно связан с ионом Ag^+ ; их комбинация должна быть чрезвычайно подвижна и поэтому нестабильна по отношению к выделению на дислокациях. Зейтц предположил, что центрами, ответственными за почернение, являются *зарождающиеся вакантные узлы ионов галоида* (см. гл. 25) или существующие вакантные узлы ионов галоида, которые захватили электрон, т. е., другими словами, *зарождающиеся или существующие F -центры*. Зарождающийся вакантный узел иона галоида (расположенный, конечно, на дислокации), который захватил электрон, обладает эффективным зарядом $e/2$ и будет, следовательно, притягивать межузельные ионы Ag^+ ; в результате последние окажутся захваченными дислокациями. Конечный результат будет таким же, как если бы межузельный ион сперва захватил электрон, а затем переместился к дислокации. Преимущество модели Зейтца перед моделью, в которой предполагается, что ионы Ag^+ являются центрами, вызывающими почернение, заключается в том, что после того, как описанная последовательность процессов заканчивается, вновь появляется зарождающийся вакантный узел отрицательного иона, способный притянуть другой ион Ag^+ . Дислокации играют лишь роль посредника, а именно обеспечивают неограниченное количество зарождающихся F -центров. Поскольку существуют различные виды дислокаций, можно представить себе различные типы фотолитических центров, приводящих к широкой полосе поглощения. Нагревание кристаллов AgCl в атмосфере галоида вызывает их окрашивание в желтый цвет. Это происходит благодаря образованию V -центров, как и в щелочногалоидных кристаллах. Наблюдалось также окрашивание за счет примесей. Избыточное серебро дает почернение, подобное фотолитическому, однако добавление в кристалл ионов двухвалентных металлов обычно уменьшает способность к фотолитическому почернению. В то же время замещение ионов Cl^- ионами S^{2-} (нагревание в атмосфере Ag_2S) намного увеличивает чувствительность к свету: сера представляет собой хорошо известный сенсibilизатор. Вероятно, в присутствии ионов S^{2-} концентрация F -центров (зарождающихся) увеличивается. Однако нет уверенности в том, что ионы серы в решетке действительно являются дважды заряженными.

Мы рассмотрели галогениды серебра вследствие их практической важности и существенной роли, которую играют в этом случае дислокации. Известно много других групп ионных кристаллов, в которых наблюдаются интересные оптические эффекты, обусловленные дефектами решетки, но эти вопросы выходят за рамки настоящей книги. Здесь же отметим только галогениды талия, большинство свойств которого аналогично свойствам галогенидов серебра, и весьма интересный случай кварца—вещества, на котором были проделаны опыты по изучению не только оптических, но также диэлектрических и механических свойств, давшие громадное количество данных о природе различных дефектов и их сочетаний в этом материале [15].

ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ И ОБЛУЧЕНИЕ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

§ 1. Общее рассмотрение

В отличие от подробного обсуждения свойств пластичности металлов в части II пластическая деформация ионных кристаллов будет рассмотрена лишь вкратце. Этот круг вопросов исследован менее детально, так как механические свойства таких веществ обычно не представляют особого интереса. Большинство ионных кристаллов обычно бывают твердые и хрупкие. Только в особых условиях, например при смачивании подходящим раствором, их можно заставить деформироваться (слабо) путем скольжения или двойникования. Последний вид деформации особенно важен в твердых соединениях, не обладающих кубической структурой, таких, как корунд (Al_2O_3) и кальцит (CaCO_3). В ионных кристаллах с кубической решеткой (кроме кристаллов с сильной гомеополярной связью, которые кристаллизуются в структуру ZnS) скольжение обычно происходит вдоль направления $\langle 110 \rangle$, параллельного рядам одинаково заряженных ионов. Плоскостью скольжения, как правило, является плоскость $\{110\}$, но в некоторых случаях, например у флюорита CaF_2 и у влажных кристаллов каменной соли, плоскостями скольжения могут служить также плоскости куба $\{100\}$. (Флюорит имеет существенно другую структуру, так как ионы фтора образуют гранецентрированную кубическую решетку, а ионы кальция расположены в тетраэдрических межузлиях; некоторые ионы иногда занимают октаэдрические межузлия.) В ромбической и гексагональной структурах плоскости $\{110\}$ или эквивалентные им перестают играть свою исключительную роль, и их место в пластической деформации занимают несколько менее симметричные плоскости, соответственно $\{111\}$ и $\{0001\}$. Скольжение в октаэдрических плоскостях наблюдается в кристаллах с кубической решеткой при повышенных температурах.

Обычные системы скольжения $[110]$ (110) в кристаллах с кубической решеткой не благоприятствуют скольжению в единственной системе, так как скалывающие напряжения в двух системах скольжения (а именно в тех, которые переходят одна в другую при взаимной замене индексов плоскости и направления) всегда равны по величине. Свойства хлористого серебра довольно подробно изучены, поскольку они очень напоминают свойства металлов в отношении рекристаллизации и влияния примесей [25]¹⁾. Как обнаружил Най [26], AgCl деформируется подобно α -железу,

¹⁾ Аналогия между свойствами металлов и AgCl подчеркивалась во многих работах, в том числе в [38*, 39*]. — *Прим. ред.*

путем карандашного скольжения. Направление скольжения $\langle 110 \rangle$ то же, что и в других кристаллах, но плоскость скольжения не определена однозначно, хотя линии скольжения довольно прямые. При изучении двойного лучепреломления в галогенидах серебра [27] было обнаружено, что распределение напряжения после снятия нагрузки с монокристаллов, деформированных кручением или изгибом, очень неоднородно. Очевидно, такая неоднородность связана с механизмом образования и движения дислокаций, а также с влиянием поверхности. Смакула и Клейн [34] изучали смешанные кристаллы различных галогенидов таллия (которые во многих отношениях напоминают галогениды серебра). Плоскостями скольжения в них были, как обычно, плоскости $\{110\}$, а направлениями скольжения — $\langle 001 \rangle$. Существуют также и другие данные, но здесь мы не будем их рассматривать (см. также [28]¹⁾).

Многие твердые ионные соединения, и особенно кристаллы с некубической решеткой, такие, как сапфир и берил с гексагональной решеткой, похожи на алмаз: при их разрушении вместо пластической деформации происходит скол по *плоскости спайности*. Плоскостями спайности являлись гексагональные плоскости базиса или грани призмы или же (в алмазе) плоскости куба и октаэдра. Рассмотренные ранее «вязкие» кристаллы обычно имеют только ограниченную область пластичности; они, как правило, разрушаются уже после нескольких процентов деформации. В этом отношении ионные кристаллы существенно отличаются от металлов (с кубической решеткой), монокристаллы которых обычно могут деформироваться вплоть до нескольких сот процентов. Оказалось, что кристаллы окиси магния при растяжении являются хрупкими, а при изгибе — пластичными, причем кристалл разрушается, когда пластическая деформация достигает 20% [37]. Это связано с неоднородностью напряжения в последнем случае, заставляющей дислокации скапливаться в области нейтральной зоны, свободной от напряжений, где они не могут развиваться в трещины.

Наклон кривых напряжение — деформация для кристаллов каменной соли слабо уменьшается с увеличением деформации. Скорость упрочнения и напряжение течения существенно зависят от температуры. Иногда в кристаллах с примесями наблюдалось (методом фотоупругости) задержанное течение (см. гл. 9). В изогнутых кристаллах каменной соли был обнаружен сильный эффект Баупингера [31] (см. гл. 13).

Некоторые особенности пластического течения, которые мало существенны для металлов, играют важную роль в щелочногалоидных кристаллах. К ним относятся *масштабный эффект* и *эффект Иоффе*.

Как оказалось, напряжение течения и коэффициент упрочнения цилиндрических кристаллов NaCl толщиной менее 1 см существенно зависит от диаметра кристалла. Другой заметный эффект состоит в большом увеличении прочности кристаллов NaCl, погруженных в воду, что приводит к значительному увеличению предельной деформации (т. е. деформации, предшествующей разрушению). (Обычно хрупкие кристаллы каменной соли могут быть легко изогнуты и скручены в теплой воде.) Этот эффект, впервые открытый Иоффе [16], наблюдается во многих гетерополярных кристаллах при испытании их в ряде неорганических и органических жидкостей, действующих как растворители. Скорость упрочнения во влажном состоя-

¹⁾ Исследованию механических свойств ионных кристаллов посвящено значительное количество работ советских авторов: Иоффе, Бриллиантова, Гарбера, Классен-Неклюдовой, Степанова, Шаскольской и др. Далеко не полную библиографию этих работ можно найти в [40*, 41*]. — Прим. ред.

нии также меньше, чем в сухом. Способность к повышенной пластичности некоторое время остается и после высыхания кристалла.

Эффект Иоффе связан с растворением поверхностного слоя, который препятствует пластическому течению, или с действием заряженных дислокаций (см. ниже).

Как это уже обсуждалось в гл. 13, подобное влияние поверхности существует и в металлах; мы имеем в виду уменьшение пластичности, связанное с наличием окисных, гидроокисных или других слоев на поверхности вещества, и эффект Ребиндера в поверхностно-активных жидкостях. Упомянутые явления наблюдаются также в ионных кристаллах, но здесь они обычно имеют меньшее значение, чем в поверхностно-активных металлах.

Возврат механических свойств и полигонизация являются обычными процессами в ионных кристаллах. Рекристаллизация после наклепа и отжига обычно менее заметна, чем в металлах, но, как оказалось, она происходит в деформированных AgCl и NaCl . Однако часто полигонизация достигает такой степени, что собственно рекристаллизация не может осуществляться (см. гл. 20). Воздействие рентгеновскими лучами значительно замедляет любой происходящий при этом процесс возврата или рекристаллизации, вероятно, вследствие торможения дислокаций (см. ниже).

Из различных работ, посвященных возврату *физических* (и механических) свойств деформированных ионных кристаллов, рассмотрим здесь в качестве примера лишь работу Канзаки [17] по исследованию AgBr . Канзаки изучал уменьшение добавочной ионной проводимости за счет пластической деформации (см. гл. 25, § 2) как функцию температуры отжига. Это уменьшение происходило тремя стадиями, две из которых характеризуются энергией активации, равной примерно 0,4 эв, а одна — энергией всего 0,2 эв. Сравнение этих результатов с данными по температурной зависимости самой проводимости [20] показало, что меньшая энергия активации связана с перемещением межузельных ионов Ag^+ , а большая должна соответствовать перемещению вакантных узлов ионов Ag^+ . Возврат проводимости при отжиге происходит благодаря рекомбинации упомянутых дефектов соответственно с межузельными ионами и вакантными узлами ионов Br с образованием нейтральных пар. Эта рекомбинация происходит предпочтительно вблизи *ступенек на дислокациях* (см. гл. 26). Освобождающаяся при этом энергия довольно велика и была измерена; она оказалась равной 30% энергии деформации, что примерно в 10 раз больше, чем в металлах.

Очевидно, что при движении дислокаций возникают дефекты Френкеля и Шоттки, а также дефекты внедрения, причем первые — при тепловом «испарении» со ступенек, а два последних — по геометрическим причинам. На основании изучения результатов отжига Канзаки пришел к выводу, что после 35-процентной пластической деформации концентрация образующихся дефектов Френкеля равна 10^{-7} , а дефектов Шоттки — 10^{-4} . Эти дефекты рекомбинируют таким же образом, как отмечалось ранее; рекомбинация пар Френкеля, как таковых, вероятно, не происходит, судя по большой величине энергии, освобождающейся при каждом из указанных выше процессов рекомбинации.

Таким образом, за исключением некоторых особенностей, пластичность ионных кристаллов имеет тот же характер, что и пластичность металлов, и, следовательно, специально обсуждать ее здесь нет необходимости. Ниже мы несколько более подробно остановимся только на этих наиболее типичных особенностях.

§ 2. Эффект Иоффе и поверхностные источники

Из предыдущего параграфа вытекает, что поверхностные условия оказывают существенное влияние на пластические свойства щелочногалоидных кристаллов (не слишком толстых). В принципе такой результат можно объяснить, предположив, что большая часть действующих источников дислокаций расположена около поверхности кристалла. При этом благодаря уменьшению энергии деформации, которое вызвано упругим притяжением дислокаций к поверхности, дислокации, заканчивающиеся у поверхности, могут действовать как источники новых дислокаций при критическом скалывающем напряжении, в *два раза меньше*, чем это необходимо для активации источников, полностью расположенных внутри кристалла (см. гл. 3). Недавняя работа Судзуки [35] по исследованию пластичности кристаллов KCl позволила ответить на некоторые вопросы. Отожженные кристаллы KCl сжимались при комнатной температуре вдоль известных кристаллографических направлений. Если нагрузка прикладывалась вдоль направления куба, то в продолжение первых 1—2% деформации наблюдался сдвиг по одной системе скольжения. Несмотря на то что существует не меньше четырех эквивалентных систем скольжения $[011]$ (011), явно действующей является лишь одна из них. Диаграмма сжатия напоминает диаграмму для металлического монокристалла с границей ориентированной кубической структурой в стадии легкого скольжения. Наблюдения в поляризованном свете (поляризация производилась вдоль направления скольжения) обнаружили существование сильных полос двойного лучепреломления уже в самом начале деформации; эти полосы, принадлежащие действующей системе скольжения, находились *только около свободных поверхностей* (граней куба). После ~0,3—0,4-процентной деформации начинали появляться полосы также и в центральной зоне кристалла (фото 29, а). Полосы, обнаруживаемые еще позднее ($\varepsilon > 2\%$), относились уже ко второй системе скольжения (фото 29, б). Они были расположены перпендикулярно к первой системе скольжения и были видны только в том случае, когда микроскоп фокусировался точно на поверхность или ниже ее. Ясно, что как в первой, так и во второй системах скольжения сдвиг в рассматриваемых кристаллах действительно начинается около свободных поверхностей. Дальнейшие исследования показали, что начинают действовать только те источники, вектор Бюргерса которых параллелен поверхности кристалла.

Полировка влажной тканью в промежутках между сжатием уменьшала напряжение течения (которое растет вследствие упрочнения) на постоянную величину, не зависящую от снимаемого слоя до тех пор, пока он не превышал 100 μ . Большая полировка почти полностью устраняла действие упрочнения и в некоторых случаях приводила к напряжению течения, равному первоначальному критическому напряжению течения. Поэтому кажется вероятным, что упрочнение целиком сосредоточено в поверхностном слое толщиной примерно 50—100 μ . Снятие этого слоя освобождает новые поверхностные источники, которые способны действовать при более низком скалывающем напряжении, чем уже упрочненные первоначальные источники. По-видимому, толщина поверхностного активного слоя d в 2 раза больше эффективной средней длины источников l_0 . Тогда критическое скалывающее напряжение

$$\tau_0 = \frac{Gb}{2l_0} = \frac{Gb}{d}, \quad (27.1)$$

как оказалось, находится в очень хорошем согласии с экспериментальными данными.

Используя результаты рассмотренной работы, эффект Иоффе можно интерпретировать как растворение поверхностных слоев, в которых происходит образование дислокаций, а также упрочнение (источников дислокаций). Если же в кристалле существуют области, где не было растворения поверхностных слоев, то в них происходит значительно более быстрое упрочнение, приводящее в конце концов к локальной концентрации напряжения, достаточно высокой, чтобы вызвать разрушение. В кристаллах, предварительно не деформированных и не смоченных, источники дислокаций существенно различаются по длине, что с самого начала приводит к множественному сдвигу и быстрому упрочнению.

Двойное лучепреломление свидетельствует о том, что причиной упрочнения являются скопления дислокаций (вокруг них существуют дальнотянущиеся напряжения). Вероятно, они блокируют источники своим полем напряжений.

Отжиг деформированного кристалла, как правило, понижает напряжение течения. Это может быть связано с уходом части дислокаций, возможно, путем миграции под действием поверхностных сил (сил изображения), из поверхностного слоя. Тогда число дислокаций в нем уменьшится, а длина оставшихся источников дислокаций будет, вероятно, больше, чем их средняя длина до отжига.

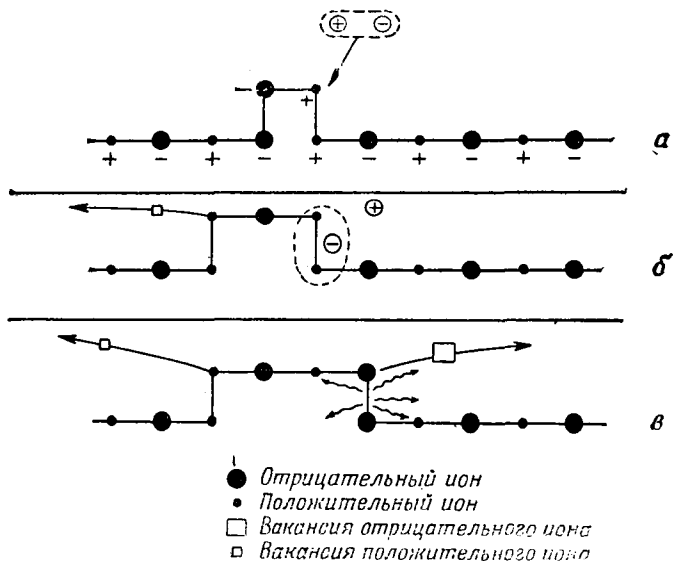
Пратт [29] предложил совершенно другое объяснение эффекта Иоффе, которое может быть распространено и на другие кристаллы. Оно основано на представлении об *объемном заряде* в ионных кристаллах, рассмотренном в гл. 25. Упомянутый объемный заряд расположен вокруг дислокаций по цилиндру, а у поверхности образует поверхностный слой. Заряды около дислокаций и у поверхности имеют одинаковый знак и отталкивают друг друга; следовательно, дислокации будут отталкиваться поверхностью, если только последняя не будет достаточно быстро растворяться. Таким образом, поверхность оказывает упрочняющее действие.

§ 3. Взаимодействие дислокаций и точечных дефектов

1. Окрашивание под действием ионизирующего облучения

Очень интересным является вопрос о влиянии друг на друга пластического течения и оптического облучения ионных кристаллов. В гл. 24 уже отмечалось, что дислокации в щелочногалоидных соединениях играют важную роль, являясь источниками дефектов. Поэтому не удивительно, что способность к окрашиванию таких кристаллов под действием рентгеновских лучей увеличивается при пластической деформации. Определенных данных о механизме этого окрашивания в настоящее время еще не существует. Поскольку в конечном счете в основном образуются F -центры, под действием ионизирующего облучения должны, естественно, тем или иным способом зарождаться точечные дефекты и освобождаться электроны. Зейтц [32] предположил, что вначале рентгеновские лучи вызывают появление экситонов, т. е. элементарных возбуждений кристалла в виде пар дырка — электрон (гл. 26, § 1). Когда какой-нибудь экситон достигает пары заряженных зарождающихся вакансий — *двойной ступеньки* на дислокации (фиг. 157), одна из

составляющих экситона (или дырка, или электрон) захватывается и вакантный узел, несущий тот же заряд, уходит от ступеньки под действием выделяющейся энергии возбуждения. Например, электрон экситона захватывается зарождающимся вакантным узлом отрицательного иона, заряд которого меняется от $+e/2$ до $-e/2$. При этом расположенный рядом зарождающийся вакантный узел положительного иона (заряд $-e/2$) отталкивается им и диффундирует в другое место, как настоящая вакансия. Тогда наряду с уже существующим «зарождающимся F -центром» автоматически образуется новый зарождающийся вакантный узел отрицательного иона. Зарождающийся F -центр захватывает остающуюся дырку



Ф и г. 157. Механизм Зейтца образования точечных дефектов при поглощении экситонов около дислокаций.

a — экситон подходит к зарождающейся вакансии отрицательного иона, которая является частью двойной ступеньки; b — электрон поглощается, а вакантный узел положительного иона (несущий отрицательный заряд) уходит от второй ступеньки; на его месте остается зарождающаяся вакансия отрицательного иона; v — дырка также поглощается, и энергия, освобождающаяся при этой рекомбинации экситона, приводит к испарению вакантного узла отрицательного иона.

и снова становится вакантным узлом отрицательного иона, который также диффундирует (за счет теплового возбуждения). В результате образуются два вакантных узла разных знаков, которые могут в других местах кристалла захватывать электроны или дырки и создавать центры. Энергия, выделяемая при рекомбинации экситона, настолько велика (около 6эВ в кристаллах NaCl и KCl), что вакантные узлы могут уходить даже от краевой дислокации, не имеющей ступенек. Это означает, что дислокация *переползает*: если в 1 см^3 при плотности дислокаций 10^8 см^{-2} образуется 10^{18} вакансий, то дислокации должны переползти примерно на тысячу межатомных расстояний.

Из экситонного механизма, предложенного Зейтцем, следует, что вакансии, образованные таким способом, не могут диффундировать очень далеко при низких температурах. Поэтому плотность F -центров около дислокаций должна стать очень высокой, что приведет к большим внутренним напряжениям. Это обстоятельство должно определенным образом влиять

на форму полосы F -поглощения, однако экспериментально такого влияния, как отметил Декстер [6], не наблюдалось. После облучения при температуре жидкого азота действительно были найдены некоторые признаки скоплений вакансий [36]. Упомянутые скопления рассасывались при нагреве до комнатной температуры.

Гордон и Новик [12] более подробно изучили структурную чувствительность окрашивания кристаллов NaCl под действием рентгеновских лучей. Они различали два механизма окрашивания после пластической деформации. Первый, так называемое *быстрое* окрашивание, обнаруживает насыщение уже при концентрации F -центров около 10^{17} см^{-3} ; такое окрашивание обусловлено вакансиями, уже присутствующими до облучения, например образовавшимися из-за наличия двухвалентных положительных ионов примеси. В соответствии с этим быстрое окрашивание не зависит от величины пластической деформации.

Согласно другому механизму, окрашивание (медленное) насыщается при значительно большей концентрации F -центров (10^{18} см^{-3}) и существенно зависит от величины предварительной деформации. Модель Зейтца или аналогичная ей модель подразумевает только такой механизм окрашивания. Ниже мы рассмотрим другую сторону этого вопроса. Третьим способом, которым могут образовываться вакансии и центры, является механизм Варли, уже рассматривавшийся в гл. 14, § 2.

2. Внутреннее трение и диэлектрические потери

Гордон и Новик [13] изучали также влияние ионизирующего облучения на механические свойства, которое можно рассматривать (по крайней мере в некоторых отношениях) как обусловленное теми же особенностями структуры кристалла, что и обсуждавшиеся выше оптические эффекты. Если судить по внутреннему трению (или по модулю упругости), подвижность дислокаций в кристаллах NaCl после облучения рентгеновскими лучами уменьшается. Затухание в деформированных кристаллах при частоте 85 кГц падает практически до нуля, а модуль упругости заметно увеличивается. Аналогичные результаты были получены до этого Франклем [9], но другим методом. Измеряемое внутреннее трение зависит от величины деформации (см. гл. 17, § 2, п. 2). Его величина заметно зависит от степени предварительной пластической деформации, и поэтому вполне вероятно, что и в кристаллах NaCl она связана с необратимыми колебаниями дислокационных сегментов. Последующее обесцвечивание под действием видимого света совершенно не влияет на величину внутреннего трения, однако отжиг при 200°C приводит к уменьшению внутреннего трения до $2/3$ первоначальной величины.

Облучение при температуре жидкого азота *не уменьшает* внутреннее трение. Только после последующего обесцвечивания при комнатной температуре затухание заметно падает.

Было предложено объяснение упомянутых явлений на основе предположения о *закреплении* дислокаций точечными дефектами. Умеренный отжиг сразу после пластической деформации влияет так же, как и облучение: подвижность дислокаций уменьшается благодаря диффузии точечных дефектов к дислокациям, с которыми они оказываются связанными электростатическими силами. Но если причиной уменьшения затухания действительно является закрепление дислокаций вакансиями, то нельзя больше предполагать, что те же дислокации действуют при облучении как *источники* вакансий; скорее они будут *ловушками* для них. В этом случае вакансии

должны возникать от других источников, например от нейтральных пар вакансий, диссоциирующих под действием рентгеновских лучей. Затем вакантный узел отрицательного иона должен стать F -центром, а вакантный узел положительного иона — мигрировать к дислокации, поскольку она положительно заряжена (см. гл. 25). Слабый нагрев кристалла с *одновременным* освещением белым светом освобождает задержанные дислокации и, следовательно, восстанавливает затухание. Вероятно, при этом происходит ионизация F -центров, в результате появляются заряженные вакантные узлы отрицательных ионов, которые электростатическими силами притягиваются к вакантным узлам положительных ионов и снова образуются нейтральные пары; последние больше не могут задерживать дислокации. Против такого объяснения возражал Пратт [28], в частности, потому, что в кристалле образуются также V -центры (см. ниже).

Гордон и Новик на основе результатов своих экспериментов сделали вывод о том, что плотность дислокаций в кристаллах NaCl после деформации сжатия около 4% лежит в пределах от 10^8 до 10^9 на 1 см^{-2} .

Рядом авторов, в частности Исигуро и др. [15], исследовалось низкочастотное затухание в щелочногалоидных кристаллах (при частоте 1000 *гц*). Как деформация, так и закалка от повышенной температуры приводили к затуханию, которое не зависело от частоты (гистерезис?) и быстро увеличивалось с повышением температуры. На это затухание накладывалось затухание релаксационного типа (см. гл. 17) с небольшим пиком около 120°C . Последующее облучение рентгеновскими квантами не влияло на часть внутреннего трения, зависящую от температуры, но устраняло релаксационный пик. После обесцвечивания при комнатной температуре или после легкого отжига пик снова появлялся. Если отжиг был более сильным, то пик пропадал опять вместе со всеми другими проявлениями деформации или закалки. Предполагается, что затухание релаксационного типа вызывается сегментами дислокаций, на которых вследствие взаимодействия с вакансиями появляются хаотически расположенные ступеньки. Однако возможно, что в этом случае причину затухания следует искать во влиянии одних только вакансий или вакансионных пар, а не во взаимодействии с дислокациями, так как закалка и деформация дают одинаковые результаты.

Кроме влияния на механические потери, дислокации и вакансии оказывают некоторое влияние и на *диэлектрические* потери в твердых изоляторах. В первую очередь исследовались кварц и каменная соль. Мы не будем обсуждать этот очень интересный вопрос, поскольку при рассмотрении отдельных дефектов решетки такой метод изучения дает ненамного больше данных о свойствах дефектов, чем измерение механического затухания или проводимости по постоянному току. Размеры структурных дефектов, влияющих на диэлектрические потери, обычно больше постоянной решетки. Подробное обсуждение этих вопросов дано в статье Лидьярда [22], в которой рассмотрены также другие интересные оптические свойства кварца.

3. Механические свойства облученных и закаленных кристаллов

Как уже отмечалось, в кристаллах хлористого натрия часто наблюдается резкий предел текучести (при сжатии). В отличие от металлов существование такого предела текучести не обязательно объясняется влиянием примеси, ибо в этом случае *физические* точечные дефекты также сильно

взаимодействуют с дислокациями. Экспериментальных данных о механических свойствах кристаллов после облучения или закалки очень мало; более подробное обсуждение содержится в работах Пратта [28, 29]. Закалка увеличивает низкочастотное затухание и закрепление дислокаций, а также повышает склонность кристалла к окрашиванию. Как закалка, так и облучение увеличивают предел текучести и прочность, тогда как скорость упрочнения в кристаллах, окрашенных под влиянием рентгеновских лучей, значительно выше, чем в неокрашенных кристаллах (где она обычно очень мала). Обесцвечивание белым светом при комнатной температуре не устраняет упомянутое дополнительное упрочнение. Введение в кристалл двухвалентных ионов примеси приводит к весьма значительному увеличению прочности, гораздо большему, чем вызванное введением одновалентных ионов. Это также может происходить благодаря закреплению дислокаций точечными дефектами.

Природа взаимодействия между вакансиями и дислокациями, вызывающего все эти эффекты, в настоящее время еще точно не известна; вероятно, важно и электростатическое и упругое взаимодействия. Пратт [28] показал, что релаксация решетки вокруг нейтральной пары вакансий даже больше, чем вокруг отдельной заряженной вакансии (см. также гл. 24, § 2). Это должно приводить к более сильному взаимодействию *пар вакансий* с дислокациями, даже если они нейтральные, причем взаимодействие тем больше, чем сильнее анизотропия деформации. Когда отдельная вакансия (заряженная) захватывает электрон или дырку и таким образом превращается в нейтральный *центр*, деформация вокруг нее уменьшается, так как соседние ионы больше не отталкиваются ею. Возможно даже изменение знака деформации, ибо электрон центра своим присутствием не мешает окружающим ионам сместиться внутрь. Электростатическое действие центров также гораздо слабее, чем заряженных дефектов, так что в общем взаимодействие между центрами и дислокациями будет незначительным.

Кроме объемного упрочнения, облучение вызывает исключительно сильное упрочнение поверхностного слоя. Пратт считает, что последнее вызвано появлением ступенек на переползающих дислокациях; ступеньки являются источниками вакансий, ответственных за окрашивание (см. § 3, п. 1).

Наконец, следует отметить, что в случае движения дислокаций с окружающим ее цилиндрическим объемным зарядом, дефекты должны перемещаться вместе с ней путем диффузии. Ситуация аналогична возникающей при микрокрипе в металлах (см. гл. 9). В результате должна наблюдаться сильная температурная зависимость напряжения течения, действительно обнаруженная в хлористом натрии [4].

§ 4. Оптическое поглощение и пластическая деформация (кроме центров окраски)

1. Основная полоса поглощения

Действие пластической деформации на край основной полосы поглощения в щелочногалоидных кристаллах было изучено Декстером [6]: хвост поглощения со стороны длинных волн смещался в еще более длинноволновую область. Если учесть, что электронные переходы, которые обычно запрещены, в сильно деформированных областях около дефектов могут стать разрешенными, то такой хвост легко объяснить. Кроме того,

расширение решетки, если оно вообще имеет место, само может приводить к локальному сдвигу края поглощения. Предполагается, что оба эти механизма должны действовать вблизи дислокаций. Экспериментальное исследование оптических эффектов сопряжено с трудностями вследствие одновременного появления после пластической деформации новых экситонных полос (α - и β -полосы; см. гл. 26, § 1), расположенных в той же самой области спектра поглощения и связанных с экситонами, зарождающимися около вакантных узлов отрицательных ионов. Однако если пластическая деформация происходит при температуре жидкого воздуха, экситоны в щелочногалоидных кристаллах не возникают. (Вероятно, при низкой температуре движущиеся дислокации образуют очень мало вакансий.)

В кристаллах KBr, окрашенных под действием рентгеновских лучей, наблюдалась также люминесценция, вызываемая пластической деформацией [21]. Очевидно, движение дислокаций дает начало некоторым процессам рекомбинации.

2. Наблюдение дислокаций в ионных кристаллах

Мы уже упоминали в гл. 5 так называемое *декорирование* дислокаций. В кристалле обнаруживают под микроскопом линии дислокаций благодаря тому, что имеющиеся примеси выпадают вдоль дислокаций. Выделения рассеивают проходящий свет, и линии дислокаций становятся оптически разрешимыми. Впервые декорирование дислокаций произвели Хеджес и Митчелл [14] в бромистом серебре, которое было «физически проявлено». Если тонкие слои AgBr с незначительным содержанием примеси, случайным образом деформированные при приготвлении, осветить светом, соответствующим основной полосе поглощения, то при наблюдении в микроскоп можно обнаружить внутри кристаллов сетку темных линий, вдоль которых выделились частички серебра. Эта сетка имеет правильную гексагональную структуру и соответствует сетке дислокаций, возникшей в результате полигонизации.

На основании этой работы Декейзер, Амелинкс и др. [5] разработали другую технику декорирования, дающую еще лучшие результаты. Для ее рассмотрения мы отсылаем читателя к гл. 5. Одним из лучших вариантов декорирования, разработанных авторами, является нагрев щелочногалоидного кристалла в атмосфере хлора вместе с парами золота (этот метод был также использован Митчеллом и др. [24]). Нагретый кристалл, обработанный описанным образом, остается бесцветным; это означает, что золото растворено в кристалле в виде хлористого золота. Однако после остывания хлористое золото разлагается и коллоидальные частицы золота выпадают вдоль дислокаций.

С помощью декорирования удалось обнаружить особые виды дислокаций, вроде геликоидальных дислокаций, уже рассмотренных в гл. 3 (см. фото 1). Вероятно, они образуются в результате действия напряжений, возникающих в процессе распада.

Точный атомный механизм распада в настоящее время неизвестен. По-видимому, важную роль играют ступеньки дислокаций, являющиеся центрами зарождения (см. также гл. 30).

Канзак [18] изучал соответствие между узорами декорирования в объеме (получаемыми при физическом проявлении) и распределением ямок травления на поверхности (см. гл. 5) в отожженных и деформирован-

ных кристаллах хлористого и бромистого серебра. Он не обнаружил четкого соответствия: на некоторых кристаллографических плоскостях (например, $\{100\}$) декорированные дислокации совсем не давали ямок травления, в то время как на других гранях кристалла (грани $\{110\}$) ямки травления не соответствовали декорированным дислокациям. Такое расхождение можно объяснить различием в ориентации линий дислокаций и векторов Бюргерса относительно указанных граней¹⁾.

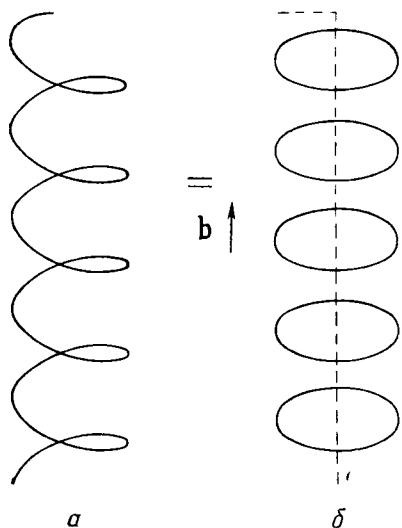
3. Наблюдение образования и движения дислокаций

Микроскопический метод особенно успешно применялся для обнаружения дислокаций в галлоидных соединениях серебра [23] и в щелочногаллоидных кристаллах: хлористом натрия [1] и фтористом лития [10]. Наблюдение дислокаций в металлах и полупроводниках описывается в другом месте. Для подробного ознакомления с рассматриваемым вопросом мы отсылаем читателя к обширным и прекрасно иллюстрированным цитированным выше статьям. Митчелл [23] с помощью декорирования смог изучить особенности трехмерной дислокационной сетки в AgCl и AgBr , а также влияние отжига и деформации на расположение дислокаций в этой сетке. Таким путем можно исследовать образование субструктур существенных в явлениях возврата (см. гл. 11). Гилман и Джонстон [10], используя специальную методику травления LiF , наблюдали движение отдельных линий дислокаций, генерируемых источниками. Зарождение дислокаций происходило при неожиданно малых напряжениях, порядка 1 кг/мм^2 . Те же авторы [11], прикладывая нагрузку различной длительности, показали, что дислокации движутся со скоростью, которая экспоненциально зависит от напряжения (см. также гл. 30). Этим можно объяснить наблюдаемую хрупкость фтористого лития при быстром прикладывании нагрузки. Генерация дислокаций без видимых источников, наблюдавшаяся авторами при низком приложенном напряжении, все еще является предметом подробного исследования²⁾. Аналогичная трудность возникает при наблюдении начала пластического течения в кристаллах германия, в которых нет дислокаций. Следует предположить, что в этом случае имеются поверхностные источники, которые просто нельзя обнаружить существующими методами [3]. По-видимому, подобные источники присутствуют также во внешне совершенных кристаллах фтористого лития. Кроме того, могут существовать и внутренние источники дислокаций, например плоские диски, образовавшиеся путем конденсации точечных дефектов при росте кристаллов. Амелинкс и Бонтинк [2] подчеркнули, что образование отдельных дислокационных петель происходит не в результате захлопы-

¹⁾ Следует учесть также разницу между «свежими» и «старыми» дислокациями. — *Прим. ред.*

²⁾ Недавно [42*] экспериментально обнаружен целый ряд источников дислокаций в кристаллах LiF и показано, что если дислокации образуются при низких напряжениях, то происходит гетерогенный процесс, связанный с большими локальными перенапряжениями около неоднородностей, существующих в кристалле. К ним относятся: а) ступени скола, б) петли дислокаций, в) полосы скольжения, г) включения или частицы пыли, д) частицы осадка (образовавшиеся при росте) и е) частицы, выпавшие при облучении. Если же в кристалле нет указанных источников, могут быть достигнуты скальвающие напряжения $\sim 75 \text{ кг/мм}^2$, что в 100 раз превышает обычный предел текучести, однако не приводит к гомогенному зарождению дислокаций. Особенно подробно исследовано размножение дислокаций при движении через кристалл дислокационной петли за счет поперечного скольжения винтовой компоненты и появления «следов» движения — призматических петель [43*]. — *Прим. ред.*

вания таких дисков. Они считают, что дислокационные замкнутые кольца могут возникать при геликоидальном переползании (см. гл. 3), сопровождаемом пересечением дислокациями различных ветвей геликоида¹⁾. Образование дислокаций путем конденсации вакансий в настоящей книге уже рассматривалось в гл. 14.



Ф и г. VII. Геликоидальная или спиральная дислокация, шаг которой равен вектору Бюргерса (a), эквивалентна набору колец, или простых дислокационных петель, через который проходит винтовая дислокация (b).

§ 5. Действие электронного и нейтронного облучения на ионные кристаллы

Облучение щелочногалоидных кристаллов не очень быстрыми электронами вызывает такое же или даже более интенсивное появление дефектов решетки и центров окраски, что и облучение рентгеновскими лучами. Как и в последнем случае, предполагается, что образуются главным образом экситоны, которые путем рекомбинации с зарождающимися вакансиями приводят затем к появлению дефектов. Непосредственно сразу дефекты не могут образоваться, поскольку необходимая для этого энергия слишком велика. Появление дефектов можно обнаружить методами фотоупругости. С помощью последних установлено, что в ионных кристаллах с высокой температурой плавления, таких, как кварц, под действием относительно мягкого дейтронного облучения дефекты не образуются. В настоящее время действие электронного и нейтронного излучений на различные ионные кристаллы систематически еще не изучено, но по этому вопросу непрерывно появляются новые экспериментальные данные.

Нейтронное облучение оказывает очень большое действие на кристаллы фтористого лития, где происходят *ядерные реакции*. Ядра лития расщепляются тепловыми нейтронами на ядра He^3 и He^4 , а газообразный гелий собирается в небольших полостях дискообразной формы. Постоянная решетки, а также плотность кристаллов LiF заметно изменяются в процессе облучения, причем одинаковым образом. Это тоже говорит об образовании

¹⁾ Упомянутый механизм образования дислокационных колец иллюстрируется в г. VII, взятой из работы [44*].— *Прим. ред.*

дефектов Френкеля (см. также гл. 15, § 4). Обсуждение результатов исследования радиационных эффектов в других ионных кристаллах можно найти в обзорной статье Зейтца и Кёлера [33].

Дитчберн [7] и другие исследовали оптические эффекты в кварце, облученном нейтронами. В этом веществе оптические свойства в значительной степени определяются присутствием химических примесей, особенно алюминия и кислорода. Здесь мы не будем обсуждать эту работу.

Несколько авторов исследовали процесс отжига радиационных нарушений в щелочногалоидных кристаллах, однако из-за незавершенности мы не будем здесь обсуждать эти работы. Очень интересны данные Рюхардта [30] о наличии очень низкотемпературных (менее 10°K) стадий отжига в кристаллах KBr, подвергнутых действию рентгеновских лучей, свидетельствующие о нестабильности, которая присуща «вакансиям», образованным при такой низкой температуре. По-видимому, упомянутые вакансии собираются в близко расположенные скопления и рекомбинируют после нескольких перемещений по решетке. Эта рекомбинация может быть обнаружена по изменению оптического поглощения (ср. гл. 26, § 1).

Кобаяси [19] наблюдал три стадии термического возврата в кристаллах NaCl, облученных при комнатной температуре протонами с энергией 300 Мэв. Одновременно изучались электропроводность, освобождение скрытой энергии и оптическое поглощение. Первая стадия происходила в области температур между комнатной и 150°C ; при этом электропроводность проходила через максимум, вероятно потому, что вакансии положительных ионов захватывались другими дефектами, образуя пары или скопления. На второй стадии ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) электропроводность проходила через минимум и затем снова увеличивалось; освобождалось большое количество энергии, а число центров окраски быстро уменьшалось. Этот процесс можно сравнить с процессом обесцвечивания (см. гл. 26); центры диссоциируют и становятся заряженными дефектами, которые впоследствии рекомбинируют между собой. На третьей стадии ($\sim 300^{\circ}\text{C}$) сопротивление и поглощение постепенно достигают нормальных величин, характерных для необлученных кристаллов. Очевидно, одновременно происходят различные перестройки структуры, которые приводят к устранению последствий облучения. Исследования в этой области находятся пока на начальной стадии развития, и к интерпретации полученных результатов следует подходить с большой осторожностью.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОМЕОПОЛЯРНЫХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ (ГЕРМАНИЙ И КРЕМНИЙ)¹⁾

§ 1. Электропроводность

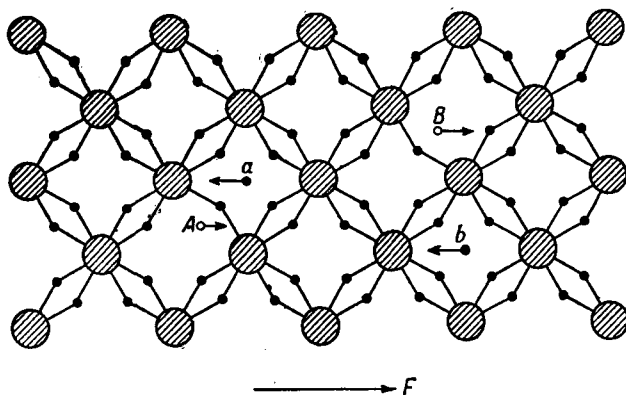
Как в металлах и ионных кристаллах, квантомеханические стационарные состояния валентных электронов в гомеополярных полупроводниковых кристаллах образуют отдельные *энергетические зоны*. Однако в чистых полупроводниковых кристаллах (как и в чистых ионных кристаллах; см. гл. 25) в отличие от металлов при температуре абсолютного нуля верхняя зона полностью заполнена (валентная зона), а расположенная выше зона проводимости пуста. Такая картина соответствует локализации всех валентных электронов около соответствующих им атомов. Каждый атом в германии или кремнии обладает четырьмя валентными электронами, которые он поровну делит со своими соседями таким образом, чтобы образовать четыре ковалентные связи, причем каждая из них образована двумя электронами. Перенос электричества в кристалле путем миграции связанных электронов от атома к атому невозможен, ибо каждому электрону, перескакивающему в направлении приложенного электрического поля, должен соответствовать другой электрон, перескакивающий в противоположном направлении. Следовательно, кристалл является *изолятором*.

Однако при повышении температуры тепловые колебания могут вызывать разрыв одной или нескольких связей и переход нескольких электронов в зону проводимости, где они будут «свободно» мигрировать по решетке. Каждый перешедший электрон оставляет непарный связанный электрон и *дырку*. Последняя также способна двигаться по решетке, поскольку непарная связь может обмениваться местами с соседней парной связью. Во многих отношениях мигрирующая дырка может рассматриваться как положительно заряженный аналог мигрирующего электрона. Как подвижная дырка в валентной зоне, так и подвижный электрон в зоне проводимости могут переносить заряд: кристалл будет полупроводником, обладающим *собственной проводимостью*, с сильной температурной зависимостью. На фиг. 158 схематически показан механизм проводимости.

В чистых полупроводниках с собственной проводимостью число свободных дырок всегда точно равно числу подвижных электронов. С точки зрения зонной теории образование свободного электрона и дырки соответствует возбуждению электрона из валентной зоны в зону проводимости (фиг. 159). Тогда в первой зоне остается незанятый уровень, соответствующий дырке («дырка» в валентной зоне). Энергия возбуждения, т. е.

¹⁾ К списку литературы, цитируемой автором в настоящей главе, следует добавить книгу А. Ф. Иоффе «Физика полупроводников» [11*]. — *Прим. ред.*

ширина запрещенной зоны E_i соответствует наименьшей энергии, необходимой для описанного выше освобождения электрона. Тепловое возбуждение будет приводить к заметной величине электропроводности только в том случае, когда запрещенная зона не слишком велика по сравнению с kT .



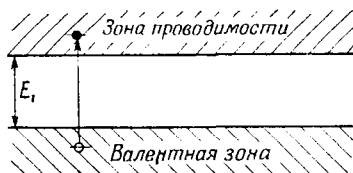
Ф и г. 158. Схема, иллюстрирующая механизм электронно-дырочной проводимости в гомеополярных полупроводниках.

Атомы связаны между собой валентными связями, каждая из которых включает два электрона (черные точки). Валентные электроны a и b , первоначально относящиеся к A и B , освобождаются и, таким образом, становятся подвижными. На их местах остаются дырки (обозначены кружками), которые также подвижны. Под действием электрического поля F электроны и дырки будут перемещаться, как указано стрелками, создавая ток. Тетрагональная трехмерная решетка на этой диаграмме заменена простой двумерной решеткой.

При комнатной температуре полупроводник с собственной проводимостью обладает заметной проводимостью только в том случае, когда запрещенная зона не превышает 1 эв ; в германии запрещенная зона равна $0,785 \text{ эв}$, в кремнии — $1,11 \text{ эв}$, в алмазе — около 3 эв . Следовательно, последнее вещество при комнатной температуре и даже при значительно более высокой температуре все еще остается почти идеальным изолятором.

Кроме тепловых колебаний, к заметной электронной проводимости часто даже при очень низких температурах могут приводить чужеродные атомы с числом валентных электронов, отличным от 4. Рассмотрим трехвалентный атом, такой, как галлий, находящийся в решетке германия. Галлий имеет только три валентных электрона для образования ковалентных связей с соседними атомами германия. Из сказанного выше ясно, что вместо одной связи Ga—Ge обязательно должна возникать дырка.

Эта дырка не ограничена четырьмя узлами, находящимися рядом с атомом галлия, а может взаимодействовать с другими валентными электронами и таким образом мигрировать через решетку. Следовательно, атомы галлия являются источниками дырок, а не электронов. Другими словами, атом галлия может захватить электрон из валентной зоны и создать дырку; такие примеси называются *акцепторами*. Их присутствие повышает проводимость вещества, причем основными носителями заряда являются



Ф и г. 159. Энергетическая зонная схема (очень упрощенная) гомеополярного полупроводника с собственной проводимостью.

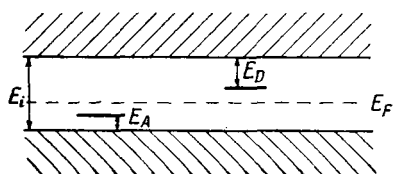
Тепловые колебания переводят электрон из валентной зоны (связанное состояние) в зону проводимости (свободное состояние), оставляя дырку (свободную) в валентной зоне.

дырки. Дырки — это носители положительного заряда; соответствующий тип проводимости носит название *p-проводимости*.

Противоположная картина наблюдается в случае, когда в решетку вводится пятивалентный атом, например сурьма. Такой атом имеет один лишний валентный электрон из пяти. Он может мигрировать через решетку, так же как и дырка в предыдущем примере, приводя к электронной проводимости или *n-проводимости*. Таким образом, наличие этих атомов приводит к введению электрона в зону проводимости без появления дырки. Такие примеси называются *донорами*.

Управляя числом доноров и акцепторов, можно получить кристаллы германия и кремния с любой заданной проводимостью, *p*- или *n*-типа.

С точки зрения зонной схемы доноры и акцепторы описанного вида приводят к *локализованным* энергетическим уровням, расположенным в за-



Фиг. 160. Энергетическая зонная схема примесного полупроводника.

Акцепторный уровень характеризуется энергией активации E_A , донорный уровень — энергией активации E_D . Обычно (но не всегда) уровень Ферми лежит где-нибудь около середины запрещенной зоны.

препращенной энергетической зоне (фиг. 160). Они могут быть занятыми или свободными в зависимости от того, присутствует ли электрон на этом уровне или нет. При температуре абсолютного нуля донорный центр заполнен, а акцепторный центр не заполнен в соответствии с определением и примесные центры электрически нейтральны. Чтобы перевести электрон с донорного уровня в зону проводимости, т. е. сделать избыточный электрон свободным, необходима определенная энергия; точно так же нужна энергия для освобождения дырки из акцепторного центра, т. е. для перевода электрона из валентной зоны на акцепторный уровень.

Таким образом, расстояния донорных и акцепторных уровней соответственно от краев зоны проводимости и валентной зоны определяют температурную зависимость *примесной проводимости* полупроводников. Эти расстояния обычно значительно меньше ширины запрещенной зоны, что приводит к заметной проводимости при низкой температуре. Некоторые акцепторы могут захватывать больше одного электрона, а некоторые доноры могут быть дважды или более ионизованы; мы не будем останавливаться здесь на этих подробностях, а также на возможности переноса заряда непосредственно по примеси (проводимость по примесной зоне).

Если зонная структура и расположение уровней известны, квантовая статистика позволяет определить вероятность того, что данное энергетическое состояние будет занято электроном. В этом случае применима статистика Ферми—Дирака, согласно которой функция распределения выражается формулой

$$f = \frac{1}{1 + \exp \{(E - E_F)/kT\}}. \quad (28.1)$$

Здесь E_F — энергия (уровень) Ферми, значение которой определяется требованием электронейтральности вещества в целом. Естественно, что функция f должна быть нормирована по всем возможным энергетическим состояниям. Энергия Ферми является термодинамическим потенциалом тела и должна быть всюду одинаковой, когда тело находится в термодинамическом равновесии.

Обычно (но не всегда) уровень Ферми лежит где-нибудь в середине запрещенной зоны (см. фиг. 160). Поскольку в практически важных случаях kT меньше или равно 0,1 эв, т. е. всегда гораздо меньше ширины запрещенной зоны в германии или кремнии, функция распределения для части электронов, которые находятся в зоне проводимости, и для части дырок, находящихся в валентной зоне, сводится к классическому распределению Больцмана. Таким образом, общая концентрация электронов в зоне проводимости такого невырожденного полупроводника, не обязательно обладающего собственной проводимостью, будет равна

$$n = N_c \exp \left[-\frac{E_c - E_F}{kT} \right], \quad (28.2)$$

а концентрация дырок в валентной зоне

$$p = N_v \exp \left[+\frac{E_v - E_F}{kT} \right]. \quad (28.3)$$

Здесь N_c и N_v — плотности состояний соответственно в зоне проводимости и в валентной зоне, E_c — энергия нижнего края зоны проводимости, E_v — верхний край валентной зоны¹⁾. Произведение концентраций электронов и дырок является постоянной величиной и равно

$$np = N_c N_v e^{-E_i/kT} = n_i^2, \quad (28.4)$$

где E_i снова означает ширину запрещенной зоны, а n_i — концентрация дырок или электронов в полупроводнике с собственной проводимостью, который имеет такую же ширину запрещенной зоны. Если полупроводник примесный с N_A акцепторами и N_D донорами в единице объема, то при *не очень высоких* температурах, когда *все* центры ионизованы, число электронов в зоне проводимости полупроводника n -типа будет равно

$$n \approx N_D - N_A, \quad (28.5)$$

а дырок в валентной зоне не будет. При очень *высоких* температурах мы, конечно, снова получим соотношение, характерное для собственной проводимости, $n = p \approx n_i$. При очень *низких* температурах, когда расстояние между донорными уровнями и зоной проводимости становится большим по сравнению с kT , можно получить следующее выражение, справедливое для полупроводников n -типа:

$$n = \sqrt{\frac{N_D N_c}{2}} \exp \left\{ -\frac{E_c - E_D}{2kT} \right\}, \quad (28.6)$$

где N_c снова означает число уровней, находящихся в зоне проводимости (оно в 2 раза больше числа атомов в 1 см^3 в одноатомном кристалле со структурой алмаза) и E_D — расстояние от донорного уровня до зоны проводимости. В полупроводнике с проводимостью p -типа аналогичное выражение справедливо для дырок в валентной зоне.

В германии и кремнии зависимость энергии E электрона или дырки от волнового вектора $\mathbf{k}$ довольно сложная, что обусловлено сложностью зонной структуры. Тем не менее на практике в области энергий, находящихся вблизи дна зоны проводимости или около верхнего края валентной зоны, используют приближение, связанное с введением понятия эффективной массы. Согласно этому приближению, в качестве зависимости E от $\mathbf{k}$ принимается простая скалярная параболическая зави-

¹⁾ Выражения (28.2) и (28.3) получаются из (28.1), если $E - E_F \gg kT$ и единицей в знаменателе можно пренебречь. — *Прим. ред.*

симось, аналогичная существующей для модели свободных электронов. Для электронов в зоне проводимости можно написать [ср. (1.15)]

$$E = E_c + \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2, \quad (28.7)$$

а для дырки в валентной зоне

$$E = E_v - \frac{\hbar^2}{2m_h} k^2. \quad (28.8)$$

Здесь m_e и m_h должны быть определены экспериментально. Это и есть так называемые *эффективные массы* для электронов и дырок соответственно. Они могут очень существенно отличаться от массы свободного электрона и зависят от ориентации электрического поля относительно осей кристалла. Численные значения m_e и m_h , которые следует использовать для описания различных физических явлений, также заметно изменяются с ориентацией, доказывая тем самым, что в действительности лучшим приближением является тензорная зависимость энергии от волнового вектора k .

Переходы из валентной зоны в зону проводимости могут быть вызваны оптическим возбуждением, как это было в случае ионных кристаллов. Ниже определенной длины волны, соответствующей ширине запрещенной зоны, германий и кремний непрозрачны, а при большей длине волны они совершенно прозрачны (не поглощают). Переход лежит в ближней инфракрасной области; он не является резким, но имеет характеристическую структуру отчасти благодаря отсутствию точно определенной ширины зоны. Прозрачность образцов для инфракрасного света представляет большой интерес с точки зрения изучения дефектов, так как дает возможность фотоупругого исследования внутренних деформаций, а также декорированных дислокаций.

Длина волны края оптического поглощения и ширина запрещенной зоны зависят от внешнего давления. Изменение постоянной решетки сопровождается неравными изменениями краев обеих энергетических зон; следовательно, ширина запрещенной зоны меняется. Этот эффект приводит, в частности, к рассеянию носителей заряда в деформированной решетке. Теория такого «деформационного потенциала» была создана Бардином и Шокли [3], а позднее развита Херрингом и Фогтом [7], которые учитывали также изменение положения краев зон при деформации сдвига.

Электропроводность полупроводников определяется двумя величинами: числом носителей заряда (n или p , или обоих вместе) и *подвижностью* носителей заряда. Последняя величина определяется так же, как и в гл. 25, т. е. согласно формуле

$$\sigma = e \sum_k n_k \mu_k, \quad (28.9)$$

где суммирование ведется по всем различным носителям заряда.

Уже отмечалось, что n_k определяется концентрацией доноров и акцепторов, а также температурой; μ_k определяется рассеянием электронов или дырок кристаллической решеткой. Если временная зависимость отклонения от равновесного распределения Ферми описывается одним-единственным *временем изотропной релаксации* τ , т. е. если

$$\frac{df}{dt} = \frac{f - f_0}{\tau}, \quad (28.10)$$

то для подвижности носителей, определяемой колебаниями решетки, получится выражение

$$\mu_k = \frac{e}{m_k} \tau \approx \frac{e}{m_h} \frac{l_k}{v_k}. \quad (28.11)$$

Здесь l_k — длина среднего свободного пробега между столкновениями, которая обратно пропорциональна температуре (при не слишком низких температурах), а v_k — средняя тепловая скорость носителей заряда; для невырожденного полупроводника она пропорциональна $T^{1/2}$. Следовательно, если учитывать только рассеяние решеткой, то получим

$$\mu \sim T^{-3/2}. \quad (28.12)$$

Это соотношение хорошо согласуется с экспериментом лишь в *n*-германии (и не согласуется в *n*-кремнии, *p*-германии и *p*-кремнии). Если в кристалле присутствуют заряженные примеси, то происходит рассеяние ими носителей заряда и уравнение (28.10) становится несправедливым. Когда это рассеяние преобладает, подвижность носителей *увеличивается* с повышением температуры. Рассеяние нейтральными примесями и незаряженными дислокациями приводит к большему или меньшему уменьшению подвижности, не зависящему от температуры.

Согласно (28.9), зависимость σ от температуры преимущественно определяется концентрацией носителей заряда и, следовательно, является в большинстве случаев экспоненциальной. Только по величине проводимости трудно определить значения n и μ отдельно. Это можно выполнить, измеряя *эффект Холла* — поперечную разность потенциалов в проводнике с током, помещенном в магнитное поле. Для невырожденного полупроводника с одним типом носителей (в приближении сферических энергетических поверхностей и рассеяния только решеткой) постоянная Холла R выражается формулой

$$R = \frac{3\pi}{8} \frac{1}{nec}, \quad (28.13a)$$

или

$$R\sigma c = \frac{3\pi^2}{8} \mu. \quad (28.13b)$$

В других более сложных случаях последнее выражение остается приблизительно справедливым, за исключением небольших изменений численного множителя. Величину

$$\mu_H = \left(\frac{3\pi}{8} \right) \mu$$

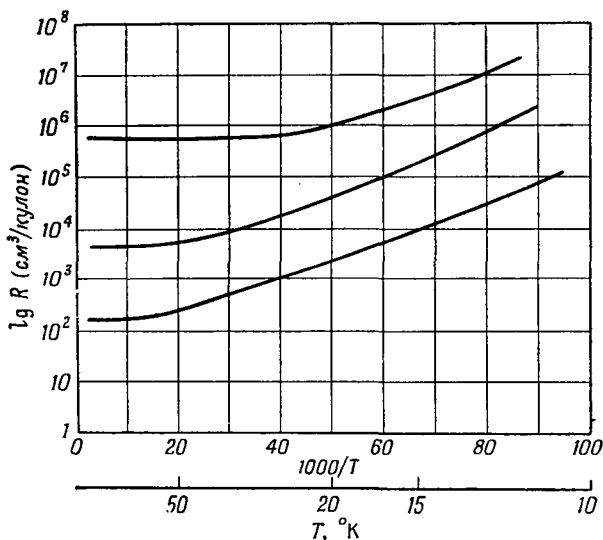
часто называют *подвижностью Холла*.

В действительности подробные сведения о свойствах носителей заряда (их эффективной массе и подвижности) могут быть получены только при более полных электрических измерениях, например при измерении изменения сопротивления в магнитном поле или при изучении высокочастотных процессов (циклотронный резонанс).

Изучение эффекта Холла позволяет также определить энергию активации для ионизации доноров или для заполнения акцепторных уровней. Если построить график зависимости логарифма измеренной постоянной Холла от обратной температуры, то можно получить зависимость $\lg n$ или $\lg p$ от $1/T$. По наклону линии, если она является прямой, можно сразу найти энергию активации. Вышеизложенное иллюстрируется фиг. 161 для случая *n*-германия, содержащего трехвалентный мышьяк (который является акцептором) при трех различных концентрациях. При «высоких» температурах R по существу постоянна. Последнее свидетельствует о том, что доноры полностью ионизованы. Ниже $T=50^\circ \text{K}$ $\lg R$ начинает расти, и вскоре наклон кривой становится постоянным, что соответствует энергии активации $\sim 0,01 \text{ эв}$. Кроме этой энергии, по горизонтальному

участку кривой можно также определить абсолютную концентрацию доноров.

Носители заряда, которые в обычных условиях при равновесии отсутствуют (например, электроны в *p*-германии), могут быть *введены* в кристаллы путем приложения потенциала смещения к (*p* — *n*)-переходу — тонкой области, разделяющей участки кристалла с проводимостью *n*- и *p*-типов. Эти *неосновные носители заряда* стремятся рекомбинировать с равновесными носителями, т. е. они имеют лишь ограниченное время



Фиг. 161. Зависимость постоянной Холла от обратной температуры для *n*-Ge с различными по величине примесями мышьяка (Дебай и Конуэлл [5]).

жизни. Частично рекомбинация происходит непосредственно путем рекомбинации дырок и электронов, но гораздо более эффективными являются *центры рекомбинации*. Скорость непосредственной рекомбинации определяется требованием того, чтобы энергия, выделяемая при этом процессе, отводилась кристаллической решеткой в виде *фононов* или же испускалась в виде *фотонов*. Первый процесс менее вероятен, так как одновременно должно быть возбуждено большое количество фононов. Следовательно, гораздо более вероятной является непосредственная рекомбинация, связанная с излучением. Тем не менее время жизни неосновных носителей заряда в германии и кремнии, рассчитываемое теоретически, обычно значительно больше времени жизни, наблюдаемого на опыте. Такое расхождение вызвано влиянием примесей и дефектов решетки, которые также действуют как центры рекомбинации. Ловушками электронов и дырок, заметно уменьшающими время жизни, могут служить в особенности те дефекты, которые связаны с локализованными энергетическими уровнями в запрещенной зоне. Типичными примерами весьма эффективных примесных центров рекомбинации в германии являются медь и никель; точно так же могут действовать и дислокации.

Примеси или дефекты, которые могут служить ловушками, оказывают также заметное влияние на характеристики фотопроводимости и на скорость ее релаксации. Однако обсуждение этих вопросов выходит за рамки настоящей книги.

§ 2. Влияние дислокаций на электрические свойства германия и кремния

Дислокации в гомеополярных кристаллах обычно имеют вдоль своей оси ряд непарных валентных связей. Мы отложим подробное обсуждение этих вопросов до следующей главы, а здесь рассмотрим лишь влияние такого линейного ряда *разорванных связей* на электрические свойства полупроводников. Во-первых, разорванные связи вдоль линий дислокаций, несомненно, оказывают некоторое влияние на *концентрацию носителей заряда* в полупроводнике. Связи могут или удерживать дополнительный электрон, восстанавливая тем самым 8-электронную конфигурацию вокруг атомов германия (или кремния) у края лишней полуплоскости, или переводить оставшийся электрон связи в зону проводимости. В последнем случае дислокация действует как ряд доноров, а в первом случае — как ряд акцепторов. Известно, что дислокации в *p*-германии влияют на электрические свойства значительно меньше, чем в *n*-германии (см. гл. 30). Шокли [1] пришел к выводу, что донорное действие дислокаций в германии незначительно. Практически в германии и кремнии дислокации действуют только как ряд акцепторов.

Отсутствие донорного действия дислокаций означает, что энергия, требуемая для отрыва оставшегося электрона связи, должна превышать наибольшее возможное расстояние между уровнем Ферми и дном зоны проводимости. Положение уровня Ферми определяется акцепторными уровнями примеси (см. фиг. 160); когда они все не заполнены, уровень Ферми не может опуститься ниже. В таком случае он расположен очень близко от верхнего края валентной зоны, и, следовательно, можно ожидать, что донорные уровни дислокаций лежат еще ближе к краю валентной зоны или, возможно, находятся в самой валентной зоне.

Если все акцепторные уровни заняты, то линии дислокаций заряжены отрицательно, что оказывает сильное влияние на *рассеяние* других электронов проводимости. Рид (см. [9] и др.) изучал действие *пространственной корреляции* между акцепторами, расположенными вдоль линии дислокации. Выигрыш потенциальной энергии, происходящий при заполнении акцепторных уровней вдоль прямой дислокации, растет пропорционально доле занятых уровней. Однако энергия отталкивания между дополнительными отрицательными зарядами увеличивается как квадрат этой доли. Таким образом, при некотором количестве занятых уровней, доля которых меньше единицы, влияние этих двух факторов компенсируется. Поэтому даже при очень низких температурах акцепторные уровни дислокаций никогда не бывают полностью заполнены. С повышением температуры доля заполненных уровней, конечно, уменьшается еще больше,

Рассмотрим образец *n*-германия с уровнем Ферми, расположенным очень близко к дну зоны проводимости. Долю занятых дислокационных уровней обозначим через f_d . При температуре абсолютного нуля все электроны локализованы или на донорных уровнях примесей в валентной зоне, или на разорванных дислокационных связях; в зоне проводимости нет ни одного электрона. Предполагая, что электроны для разорванных связей должны «поставляться» центрами, лежащими внутри цилиндра радиусом R , описанного вокруг дислокации (цилиндрический *объемный заряд*), получим из условия электрической нейтральности выражение

$$f_d = \pi R^2 a (N_D - N_A), \quad (28.14)$$

где a — среднее расстояние между разорванными связями вдоль линии дислокации, а N_D и N_A — объемные концентрации доноров и акцепторов. Цилиндр R содержит эквивалентное количество избыточных положительных зарядов. При температуре абсолютного нуля его радиус является точно определенным, поскольку отсутствуют подвижные носители, способные разэкранировать этот объемный заряд. В этом случае захваченные электроны равномерно расположены вдоль дислокационной линии. Когда температура возрастает, граница становится размытой и выражение $N_D - N_A$ во внешних областях цилиндра следует заменить более общим выражением $N_D - N_A - n + p$. Кроме того, когда с увеличением температуры уменьшается f_d , то уменьшается и радиус цилиндра.

Электростатический потенциал ϕ цилиндра с резко выраженными границами приблизительно совпадает с потенциалом непрерывной заряженной линии, расположенной вдоль оси положительно заряженного цилиндра. Таким образом, на расстоянии r ($r \gg a$) имеем

$$\phi = -\frac{f_d e}{\epsilon a} \left[\ln \frac{R^2}{r^2} + 1 - \frac{r^2}{R^2} \right], \quad (28.15)$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная.

Для полной работы, необходимой для создания цилиндрического объемного заряда, обусловленного долей уровней f_d , занятых электронами вдоль дислокации, Рид вывел следующую формулу:

$$E_s = \frac{f_d e^2}{\epsilon a} \left[\ln \frac{f_d R}{a} - \text{const} \right]. \quad (28.16)$$

Ф и г. 162. Дислокационный акцепторный уровень в полупроводнике.

E_2 — энергия активации этого уровня; E_F — уровень Ферми; он остается прямым, в то время как края полос E_C и E_V слегка изгибаются в связи с упругой деформацией вокруг дислокации.

электрон, т. е. действовать как один акцепторный уровень, и что этот уровень расположен на расстоянии E_2 от верхнего края валентной зоны около дислокации (фиг. 162). Положение этого края по отношению к уровню Ферми около дислокации будет отличаться от положения где-нибудь в другом месте кристалла, ибо упругая деформация вокруг дислокации вызывает изгиб края зоны (см. § 1). Здесь мы будем пренебрегать этим обстоятельством. Уменьшение свободной энергии при переводе одного электрона из свободного состояния, характеризуемого в среднем энергией Ферми E_F , в связанное состояние около дислокации, характеризуемое энергией E_2 , равно

$$\Delta F = E_2 - E_F + \mathcal{E}(f_d), \quad (28.17)$$

где $\mathcal{E}(f_d) = \partial / \partial f_d (f_d E_s)$ — увеличение энергии объемного заряда благодаря добавлению одного электрона, когда доля занятых уровней равна f_d . Равновесная конфигурация достигается, когда $\Delta F = 0$, т. е. когда

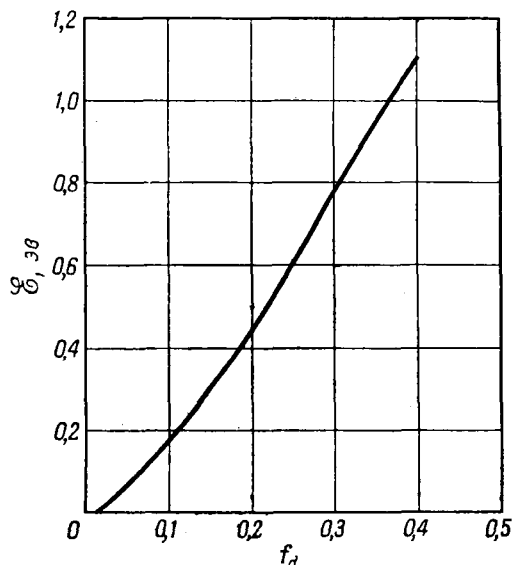
$$E_F - E_2 = \frac{\partial}{\partial f_d} (f_d E_s) = \mathcal{E}. \quad (28.18)$$

Подставляя сюда (28.16) и (28.14), получаем приближенно

$$\mathcal{E} = \frac{f_d e^2}{\epsilon a} [3 \ln f_d - \ln \{a^3 (N_D - N_A)\} + \text{const}]. \quad (28.19)$$

Изменение $\mathcal{E}$ с f_d иллюстрируется кривой на фиг. 163, построенной для следующего примера: германий с $N_D - N_A = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $a = 4 \text{ \AA}$, $E_F = 0$, 77 эв

(на 0,01 эв ниже зоны проводимости) и $E_2=0,55$ эв (акцепторный уровень на 0,23 эв ниже зоны проводимости). Для этого случая Рид нашел, что $f=0,11$ (один электрон на $36\text{\AA}$) и $R=2,8 \cdot 10^{-5}$ см при температуре абсолютного нуля. Хотя уровень Ферми лежит значительно выше акцепторного дислокационного уровня, только 11% возможных разорванных связей



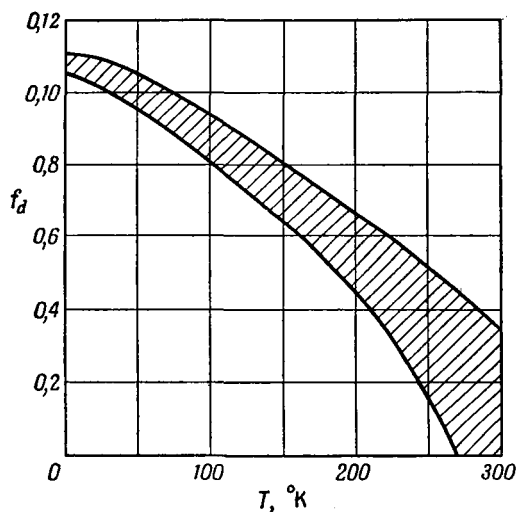
Ф и г. 163. Изменение $\mathcal{E}$ с f_d для примера, рассмотренного в тексте (Рид [9]).

принимают второй электрон: быстрое увеличение электростатической энергии отталкивания препятствует дальнейшему заполнению. Следовательно, ясно, что дислокационные акцепторы благодаря их связанному пространственному расположению не могут быть описаны простой статистикой Ферми, которая так хорошо применима к случайному распределению нольмерных примесей.

Приведенное рассмотрение справедливо лишь при очень низких температурах. Рид распространил теорию, приводящую к формуле (28.19), также и на более высокие температуры. Так как электроны больше не распределены равномерно вдоль дислокации, то в этом случае надо учитывать энтропию распределения, а также сложное изменение E_F с температурой. Для оценки температурной зависимости f_d было использовано несколько различных приближенных методов. Результаты показаны на фиг. 164 для уже рассмотренного выше примера. Видно, что при комнатной температуре остается заполненным лишь очень небольшое число дислокационных акцепторов.

Кроме влияния на концентрацию носителей заряда, дислокации также влияют на их подвижность путем рассеяния электронов проводимости или дырок. Упомянутое рассеяние наиболее заметно в *n*-германии при низких температурах, вероятно вследствие существования вокруг линий дислокаций области объемного заряда. Подвижность электрона, движущегося параллельно ряду дислокационных линий, будет, конечно, меняться слабо. Нельзя также исключать возможность того, что электроны очень легко движутся *вдоль* дислокационных линий путем перескока с одной свободной связи на другую. В этом случае дислокации действуют

в принципе как высокопроводящие каналы. Однако на практике такой эффект не был обнаружен, вероятно из-за маскирующего действия атомов примесей, собирающихся вблизи дислокаций. Электроны, движущиеся более или менее перпендикулярно линиям дислокаций, либо рассеиваются путем отражения от цилиндрического объемного заряда (при низких температурах, а также, когда плотность дислокаций велика), либо вынуждены совершать извилистый путь через «лес» дислокаций (в случае низкой плотности или высокой температуры). В обоих случаях их эффективная подвижность уменьшается. Недавние опыты подтвердили большинство из этих теоретических предсказаний.



Ф и г. 164. Экстраполяция на высокие температуры доли f_d заполненных акцепторных состояний на дислокации.

Различные приближения, использованные Ридом [9], относятся к заштрихованной области.

Ясно, что учет дислокаций как рядов акцепторов освещает лишь одну сторону проблемы. На движение носителей заряда влияют также деформация около дислокаций и ее анизотропное распределение. Декстер и Зейтц [6] рассмотрели этот вопрос и нашли в первом приближении, что при обычных условиях эффект является небольшим (см. также гл. 30, § 7, п. 3).

Дислокации очень сильно влияют на время жизни неосновных носителей (см. гл. 30, § 7, п. 4), однако о механизме этого процесса известно мало. Сильную анизотропию времени жизни обнаружили Белл и Хогарт [4]; в результате действия дислокаций время жизни неосновных носителей, движущихся параллельно дислокациям в полигонизованном германии, было значительно меньше времени жизни носителей, движущихся в других направлениях.

§ 3. Влияние точечных дефектов

В настоящее время не существует общей теории, описывающей действие вакансий и межузельных атомов на электрические свойства гомеопольярных полупроводников. Можно ожидать, что атомы, которые легко ионизируются и о которых известно, что они часто присутствуют в качестве примесей в германии и кремнии (такие, как медь, никель и литий), будут

действовать в качестве доноров. Теоретических данных о расположении донорных уровней и, следовательно, о возможном обнаружении такого донорного действия существует мало. Установлено, что литий является донором [4, 10], но очень вероятно, что медь и никель как межузельные атомы не оказывают влияния на электрические свойства полупроводников [8]. Однако при замещении атомов полупроводника эти металлические ионы являются акцепторами. Мало еще известно и о межузельных атомах самого германия (см. также следующую главу). Естественно предполагать, что вакансии будут акцепторами. Относительно числа акцепторных уровней, обусловленных вакансиями элементарных полупроводников, и их расположения существуют противоречивые данные. Более подробно эти вопросы будут рассмотрены в гл. 30 и 31.

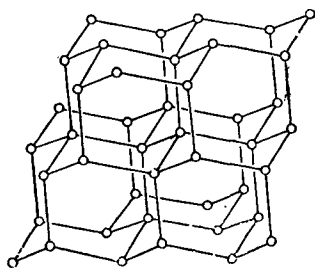
ДИСЛОКАЦИИ И ДРУГИЕ ДЕФЕКТЫ В ГОМЕОПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ АЛМАЗА

В настоящей главе обсуждаются некоторые основные свойства дефектов, в частности свойства дислокаций, в германии. Мы остановимся на работе Хорнстра [4] (см. также [5]), посвященной разбору структур дислокаций и другим геометрическим свойствам дефектов в решетке алмаза; электрические свойства были рассмотрены в предыдущей главе. Другие материалы здесь рассматриваться не будут¹⁾.

§ 1. Дислокации в кристаллах со структурой алмаза

1. Общее описание

Гомеополлярные вещества характеризуются валентными силами связи между атомами, образующими решетку. Структуры, в которые они кристаллизуются, определяются главным образом этими силами. В интересующих нас кристаллах атомы, образующие решетку, четырехвалентны, а связи расположены симметрично. Таким образом, каждый атом в совершенной кристаллической решетке окружен четырьмя соседями, расположенными по углам правильного тетраэдра. Участок кубической решетки со структурой алмаза, образованный подобным образом из атомов одного и того же химического элемента, показан на фиг. 165; валентные связи направлены по $\langle 111 \rangle$. На фиг. 166 описываемая структура для простоты изображена в двумерном пространстве. Один ряд плоскостей $\{111\}$ расположен горизонтально, и решетка спроектирована на плоскость $(\bar{1}\bar{1}0)$. Вертикальные связи, направленные по $[111]$, параллельны плоскости фигуры. Из приведенных схем видно, что все атомы решетки можно отнести к двум различным группам, даже если мы имеем дело с кристаллами, состоящими из одинаковых атомов. У атомов первой



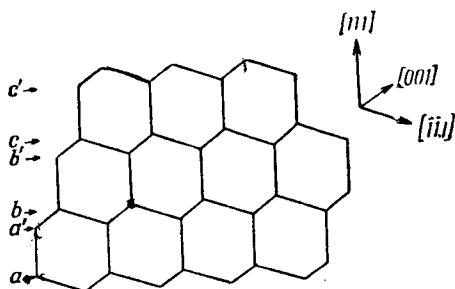
Фиг. 165. Решетка алмаза; одна из четырех связей $\langle 111 \rangle$ направлена вертикально.

Фиг. 166 описываемая структура для простоты изображена в двумерном пространстве. Один ряд плоскостей $\{111\}$ расположен

горизонтально, и решетка спроектирована на плоскость $(\bar{1}\bar{1}0)$. Вертикальные связи, направленные по $[111]$, параллельны плоскости фигуры. Из приведенных схем видно, что все атомы решетки можно отнести к двум различным группам, даже если мы имеем дело с кристаллами, состоящими из одинаковых атомов. У атомов первой

¹⁾ Об особенностях дислокационной структуры решетки типа алмаза, в частности о дислокационных реакциях, см. также в работе [10*].— *Прим. ред.*

группы связи направлены вертикально вверх по $[111]$, в то время как у атомов второй группы — вниз по $[1\bar{1}\bar{1}]$. Плоскости октаэдров, расположены попарно, образуя двойные слои, причем каждый из слоев содержит атомы только одного типа. Слои двойного слоя соединены между собой одной вертикальной связью на атом, а два соседних *двойных слоя* — тремя связями на атом. Указанное расположение двойных слоев играет важную роль при процессе образования дефектов. Мы уже встретились с аналогичным положением в ионных кристаллах. Однако



Ф и г. 166. Двумерная схема структуры алмаза [проекция фиг. 165 на плоскость $(1\bar{1}0)$] aa' и т. д. указывает двойные слои (111) .

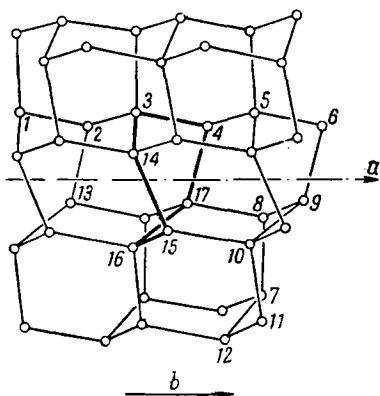
там наличие двойных слоев в большей степени было вызвано требованием электрической нейтральности кристалла в целом, чем геометрическими требованиями. В соединениях типа InSb слои каждого двойного слоя заполняются своим сортом атомов.

Типичная ступенчатая форма шестиугольников, образованных атомами, которая показана на фиг. 165, в органической химии называется конфигурацией *кресла*. Противоположное расположение, в котором обе вершины каждого шестиугольника направлены в одну сторону, называется конфигурацией *лодочки*. Такое расположение будет наблюдаться, когда кристалл содержит определенного типа дислокации преимущественно винтовой ориентации.

2. Простые дислокации

Самые короткие векторы трансляции соединяют одинаковые соседние атомы, расположенные вдоль направлений $\langle 110 \rangle$. Если пользоваться обозначениями, принятыми нами в гл. 3, то величина этих векторов равна $\frac{1}{2}a\langle 110 \rangle$. Наиболее плотная упаковка в решетке имеет место по плоскостям октаэдров. Следовательно, можно ожидать, что в структуре алмаза дислокации будут иметь вектора Бюргерса, равные $\frac{1}{2}a\langle 110 \rangle$, и плоскости скольжения $\{111\}$; как известно, в веществах с такой структурой пластическое скольжение действительно наблюдается по этим системам (см. также гл. 30). Любой путь в решетке всегда можно разбить на ряд последовательных смещений в направлениях $\langle 110 \rangle$, поэтому простейшими типами дислокаций в алмазной решетке будут такие, у которых вектор Бюргерса и ось дислокации лежат по одному и тому же или по разным направлениям $\langle 110 \rangle$. Таких *простейших дислокаций* существует три: винтовая дислокация, «60-градусная дислокация» с плоскостью скольжения $\{111\}$, вектор Бюргерса которой образует угол 60° с осью дислокации, и краевая

дислокация с плоскостью скольжения $\{100\}$ (см. соответственно фиг. 167—169). Из схем ясно следующее: 1) направления связей атомов в ядре дислокации отличаются от их обычной тетраэдрической ориентации. Это



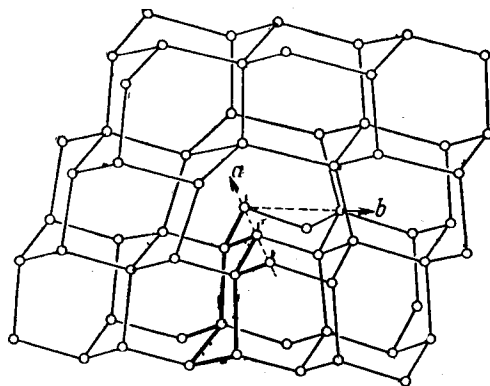
Ф и г. 167. Простая винтовая дислокация, направленная вдоль $[110]$.

Эта и следующие схемы впервые были опубликованы Хорнстра [4, 5]; здесь a и b обозначают соответственно ось и вектор Бюргерса дислокации.

особенно заметно для случая винтовой дислокации; шестиугольники вдоль оси имеют конфигурацию лодочки, а не кресла; 2) вдоль оси смешанных 60- и краевых дислокаций часть атомов имеет ненасыщенные связи; именно эти атомы образуют край лишней полуплоскости, которая обычно связана с краевой дислокацией. Такие *свободные*, или, как их назвал Шокли, *болтающиеся* связи, могут действовать по отношению к электронам как акцепторы и в большой степени определяют электрические и механические свойства (см. гл. 28, а также гл. 30). Они являются наиболее характерной особенностью дислокаций в валентных полупроводниках.

Хотя с первого взгляда может показаться, что только краевые или частично краевые дислокации имеют свободные связи, а винтовая дислокация имеет лишь сильно искаженные связи, в действитель-

ности это не так. Хорнстра [4] показал, что возможны различные способы «перестройки ядра» дислокации, при которых могут соответственно изменяться величина искажений и число разорванных связей.



Ф и г. 168. Простая 60-градусная дислокация, направленная вдоль $[110]$ с плоскостью скольжения (111) .

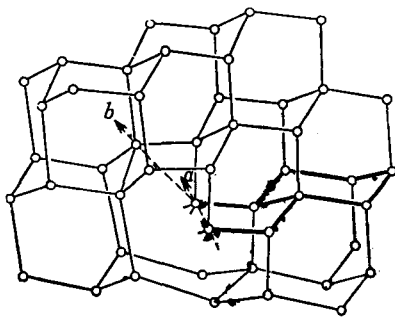
Жирные линии обозначают лишнюю полуплоскость.

Перестройка винтовой дислокации, изображенной на фиг. 167, осуществляется путем разрыва связей между атомами, обозначенными цифрами 2 и 3, 4 и 5 и т. д. Разрыв приводит к уменьшению искажений в деформированной решетке за счет разорванных связей вдоль оси дислокации. Однако теоретически вполне возможно, что полученные таким образом связи впоследствии соединятся попарно, образуя *двойные связи* между атомами 1 и 2, 3 и 4 и т. д. Это и изображено на фиг. 170. Благодаря таким

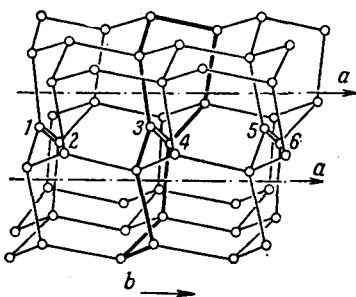
перестройкам отсутствуют как большие искажения, так и свободные валентные связи.

Оба указанных выше процесса перестройки касаются только *электронных* конфигураций возле атомов, и для их осуществления нет необходимости в миграции самих атомов. С другой стороны, краевая дислокация, изображенная на фиг. 169, или любая иная, преимущественно краевого типа, также может быть перестроена путем удаления атомов со свободными связями. Тогда, например, получается расположение атомов, приведенное на фиг. 171; оно соответствует краевой дислокации (см. фиг. 169), но теперь уже без свободных связей. Вместо этого получаются несколько более сильные искажения в направлениях связей с образованием пяти и семиугольников вместо шестиугольников. Описанный тип перестройки происходит только при *диффузии* вакансий или межузельных атомов; таким образом, этот или обратный ему процесс происходит лишь при повышенных температурах.

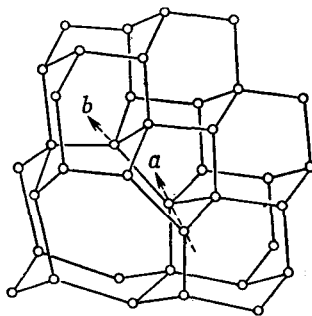
Стабильным состоянием, т. е. расположением атомов, имеющим минимальную свободную энергию, может быть такое, при котором свободные связи отсутствуют. По-видимому, хорошо отожженные кристаллы должны иметь краевые дислокации с упомянутым расположением атомов.



Ф и г. 169. Простая краевая дислокация, направленная вдоль $[110]$ с плоскостью скольжения (100) . Жирные линии обозначают лишнюю полуплоскость.



Ф и г. 170. Преобразование простой винтовой дислокации с двойными связями за счет электронов.



Ф и г. 171. Преобразование простой краевой дислокации без разорванных связей за счет диффузии.

В обоих случаях в процессе перестройки дислокации теряют легкую подвижность. Краевая дислокация может скользить только после определенных диффузионных процессов или перемещаться неконсервативно, оставляя за собой точечные дефекты аналогично движению дислокации со ступенькой в металлах. Для сохранения подвижности винтовая дислокация с двойными связями должна сначала превратиться в нормальную, изображенную на фиг. 167. Оба процесса требуют некоторой *энергии активации*. Это обстоятельство имеет большое значение при пластической деформации (см. гл. 30).

Перестройка наиболее простой дислокации в решетке алмаза — 60-градусной дислокации (см. фиг. 168) невозможна. Однако, как мы увидим ниже, 60-градусную дислокацию легко «расщепить» на частичные дислокации, которые уже могут быть перестроены. Следовательно, 60-градусные дислокации также могут существовать в сравнительно неподвижных формах.

Хаазен [2] показал, что связи, лежащие непосредственно над лишней полуплоскостью 60-градусной дислокации, находятся под сильным напряжением и легко могут быть разорваны. Если это так, то дислокация содержит микротрещину, идущую вдоль ядра, которая при движении должна перемещаться за счет диффузии. Следовательно, подвижность такой дислокации лимитируется диффузионным процессом. Энергия активации описанного процесса может быть значительно меньше энергии активации диффузии свободной вакансии, но должна быть достаточно большой.

Основной вопрос, состоящий в том, что более предпочтительно с энергетической точки зрения для дислокации — образование вдоль оси свободных или сильно искаженных связей — пока еще не разрешен. Исключение составляет краевая дислокация, для которой установлено, что показанные на фиг. 171 расположения атомов более стабильны. Однако и в этом случае предсказать заранее, будут ли на самом деле происходить описанные выше перестройки, невозможно, так как для этого требуется точный квантовомеханический расчет энергии связи как функции расстояния и ориентации в таких кристаллах, как кремний или германий.

3. Сложные дислокации

Хорнстра рассмотрел также атомную структуру некоторых более сложных типов дислокаций, а именно таких, которые возникают, когда ось простой дислокации последовательно меняет свою ориентацию от одного из направлений $\langle 110 \rangle$ к другому. В этих случаях получаются дислокации, не лежащие вдоль $\langle 110 \rangle$ (конечно, с вектором Бюргерса вдоль $\langle 110 \rangle$). Существует шесть различных возможных комбинаций двух простых дислокаций с одинаковыми векторами Бюргерса, которые приводят к шести различным типам сложных дислокаций с векторами Бюргерса $\frac{1}{2}a[110]$. В табл. 31 перечислены эти возможные комбинации.

Таблица 31

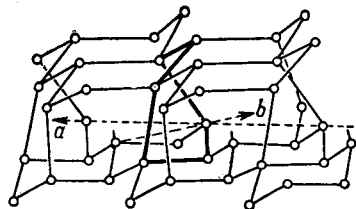
Сложные дислокации с вектором Бюргерса $\frac{1}{2}a[110]$
(по Хорнстра [4])

Тип дислокации	Направление оси дислокации	Угол между осью и вектором Бюргерса	Плоскость скольжения
I	$\langle 211 \rangle$	30°	(111)
II	$\langle 211 \rangle$	90°	(111)
III	$\langle 211 \rangle$	$73^\circ 13'$	(311)
IV	$\langle 211 \rangle$	$54^\circ 44'$	(110)
V	$\langle 100 \rangle$	90°	(110)
VI	$\langle 100 \rangle$	45°	(100)

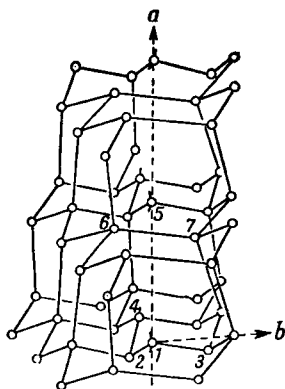
Дислокации типа I и II имеют ту же самую плоскость скольжения, что и простая дислокация. Вместе с последними они могут давать часть криволинейных дислокаций или дислокационных петель, которые образуются от источника Франка — Рида в плоскости скольжения $\{111\}$. Дислокация типа I показана на фиг. 172; она имеет большую винтовую составляющую (шестиугольник с конфигурацией лодочки). Дислокация типа II чисто краевая и имеет то же число свободных связей на единицу длины, что и простая краевая дислокация, изображенная на фиг. 169.

Число свободных связей, приходящихся на единицу длины у различных дислокаций, имеющих одну и ту же плоскость скольжения, пропорционально синусу угла между их осью и вектором Бюргерса. Однако для различно ориентированных плоскостей скольжения коэффициенты пропорциональности разные.

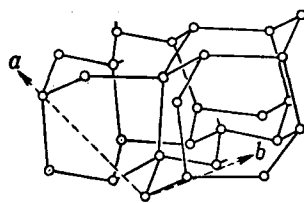
Дислокация типа III может существовать в двух формах, первая из которых иллюстрируется фиг. 173; атомы с одной (4) и с двумя разорванными связями (1, 5) чередуются вдоль оси. При перестройке в результате диффузии, т. е. при удалении атомов с двумя разорванными связями (1 и 5), получается расположение атомов, напоминающее фиг. 171, хотя некоторые разорванные связи, например типа (4), еще сохраняются. Так как для удаления каждого атома требуется разорвать только две валентные связи, то процесс довольно прост. Эти атомы попадают в меж-



Ф и г. 172. 30-градусная дислокация (тип I, табл. 31), направленная вдоль $[211]$, с плоскостью скольжения $\{111\}$.



Ф и г. 173. 73-градусная дислокация (тип III, табл. 31), расположенная вдоль $[211]$, с плоскостью скольжения $\{113\}$.



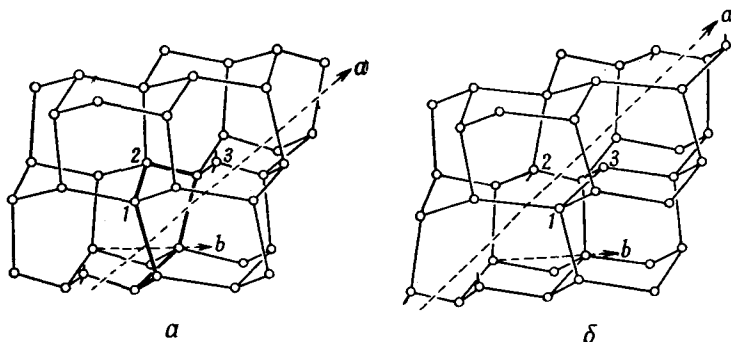
Ф и г. 174. «Граничная» краевая дислокация (тип V, табл. 31), направленная вдоль $[001]$, с плоскостью скольжения $\{110\}$.

Такая дислокация наблюдалась в германии.

узлия, и между атомами 2 и 3 и т. д. могут образовываться новые связи. Межузельный атом 1 может впоследствии соединиться с атомами 4, 5, 6 и 7, тем самым еще больше уменьшить число разорванных связей; тогда остаются только атомы с одной свободной связью. Вероятно, это расположение устойчиво (и неподвижно).

Дислокации типа IV и V во многом напоминают друг друга. Краевую дислокацию типа V, изображенную на фиг. 174, с плоскостью скольжения $\{110\}$ наблюдали в германии на малоугольных границах наклона [9]. Это единственная дислокация, наблюдаемая в германии, у которой плоскость

скольжения отличается от $\{111\}$. Здесь также может иметь место перестройка, вызванная диффузией, которая приведет к такому расположению атомов, когда разорванные связи отсутствуют. Дислокация типа VI, вектор Бюргера которой составляет 45° с ее осью, может существовать в различных конфигурациях. Промежуточная между винтовой и краевой



Фиг. 175. 45-градусная дислокация (тип VI, табл. 31), направленная вдоль $[001]$, с плоскостью скольжения (100) .

Она может существовать в двух модификациях (а и б).

конфигурация этой дислокации (фиг. 175, а) при электронной перестройке может превратиться в искаженную конфигурацию кресла (фиг. 175, б). При перестройке в результате диффузии можно получить дислокации без разорванных связей, аналогичные дислокациям, изображенным на фиг. 171.

4. Частичные дислокации и дефекты упаковки

В структуре алмаза вместо плоскостей октаэдров существуют двойные слои, параллельные $\{111\}$, поэтому число различающихся между собой частичных дислокаций в этой структуре значительно больше, чем в плотно упакованной кубической решетке. В структуре алмаза оба подслоя каждого двойного слоя занимают одинаковые положения; последовательные двойные слои отличаются поворотом на $\pi/3$ относительно их общей нормали. Правильный порядок упаковки символически может быть записан в виде

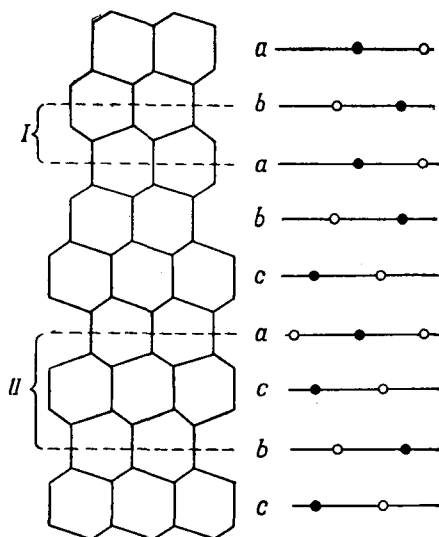
$$aa'bb'cc'aa' \dots,$$

где через a и a' и т. д. обозначены подслои одного и того же двойного слоя, которые занимают одинаковые положения. Такие обозначения использовались на фиг. 166; на фиг. 176 для простоты каждый двойной слой обозначен одной буквой.

Дефект упаковки в плоскости $\{111\}$ может быть образован соответственно изъятием или добавлением двойного слоя (фиг. 176), аналогично образованию дефектов упаковки вычитания и внедрения в гранецентрированной кубической решетке (см. гл. 3). Каждый дефект упаковки напоминает тонкую двойниковую пластинку (ширина пластинки равна одной или двум постоянным решеткам).

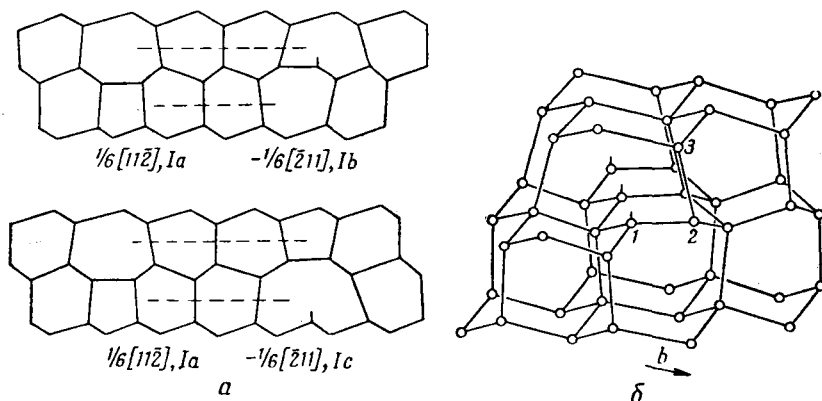
В месте окончания дефекта упаковки находится частичная дислокация. Она может иметь несколько форм в зависимости от типа дефекта упаковки, с которым она связана (дефект вычитания или внедрения), и от ее вектора Бюргера. Частичные дислокации, связанные с 60-градусными дис-

локациями (вектор Бюргерса $\frac{1}{2}a[110]$), аналогичны частичным дислокациям Шокли в гранцентрированной кубической решетке и имеют вектора Бюргерса $\frac{1}{6}a[211]$ и $\frac{1}{6}a[12\bar{1}]$ (см. гл. 3, § 1). Как та, так и другая частичные



Ф и г. 176. Дефекты упаковки вычитания (I) и внедрения (II) в решетке алмаза.

дислокации имеют дефекты упаковки в плоскости скольжения (111), однако в структуре алмаза расщепленная дислокация, лежащая целиком

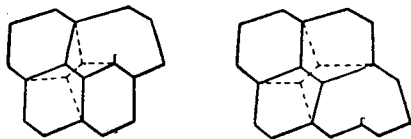


Ф и г. 177. а — три возможных расположения атомов Ia, Ib, Ic в частичных дислокациях с векторами Бюргерса, направленными вдоль $\langle 211 \rangle$, ограничивающих дефект упаковки вычитания в плоскости октаэдра; б — атомная структура частичной дислокации типа Ic.

в одной такой плоскости, невозможна. Вместо этого при соединении полной дислокации в одном подслое и частичной дислокации Шокли в другом подслое образуется устойчивая «расщепленная» дислокация [3]. Возможны три расположения этих частичных дислокаций Шокли с дефектом упаковки типа внедрения; они показаны на фиг. 177. Вполне возможна электронная

перестройка частичных дислокаций, и действительное положение свободной связи неопределенно.

Дефект упаковки, относящийся к каждой частичной дислокации, не обязательно лежит в плоскости октаэдра. В этом случае частичная дислокация будет сидячей (аналогична сидячей дислокации Франка; см. гл. 3, § 1). Маловероятно, что частичные дислокации с дефектом упаковки вычитания соединятся с полной дислокацией, поскольку необходимые для этого перемещения атомов затруднены. В большей или меньшей мере то же относится к частичным дислокациям от дефектов упаковки типа внедрения, так как там тоже целые полосы атомов возле



Ф и г. 178. Первый этап соединения 60-градусной дислокации с частичной.

В обоих случаях изображены полосы атомов, которые следует повернуть на 90°; связи должны быть изменены.

плоскости дефекта упаковки должны повернуться на 90° (фиг. 178). Однако для образования дефекта упаковки типа вычитания должны одновременно повернуться в последующих плоскостях две полосы атомов.

При скольжении «сложной» дислокации также необходим непрерывный поворот полосок атомов. Это, вероятно, препятствует движению дислокаций. Таким образом, в структуре типа алмаза в противоположность

гранцентрированным кубическим решеткам подвижность дислокаций при расщеплении на частичные дислокации значительно уменьшается.

Подобные же затруднения возникают в металлах со сложной решеткой, таких, как β -уран [8].

В своей работе Хорнстра [4] (см. также [5]) дал исчерпывающее описание различных форм частичных дислокаций. В другой статье [6] он рассмотрел образование границ зерен с произвольными углами разориентации из определенного числа частичных дислокаций.

Мы уже отмечали (см. гл. 3 и 23), что выращивание кристаллов германия, кремния и других с решеткой алмаза, обладающих высокой степенью совершенства, не вызывает затруднений. Вытягиванием из расплава по методу Чохральского можно получить кристаллы, содержащие только несколько дислокаций в 1 см^3 вещества. Хотя Дэш [1] рассмотрел условия, которые необходимы для получения таких бездислокационных кристаллов, однако, кроме исключительной чистоты материалов, иных причин, объясняющих бесдислокационный рост вышеперечисленных кристаллов (в отличие от металлов) пока еще не найдено.

В некоторых ионных кристаллах, таких, как LiF , также получена высокая степень совершенства.

§ 2. Точечные дефекты в структуре алмаза

Вакансии и межузельные атомы так же обычны в гомеоплярных кристаллах со структурой алмаза, как и в металлах. Поскольку решетка алмаза менее плотна, чем большинство простых решеток металлов, деформации, связанные с внедрением межузельных атомов, по-видимому, относительно малы. Элементарная ячейка заполнена только наполовину, и в ней имеется свободное место по крайней мере для одного межузельного атома.

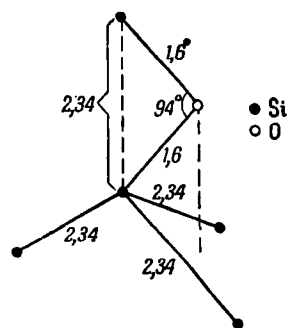
Вакансии и межузельные атомы влияют на электрические свойства образцов, и поэтому их обсуждение отложено до следующей главы. Там же будет показано, что в рассматриваемых веществах двойные вакансии, или

пары вакансий, играют очень важную роль. Такой результат находится в прямой связи со структурой двойных слоев в плоскости {111}, описанной в предыдущем параграфе.

В валентных полупроводниках, кроме физических дефектов, должны учитываться также химические загрязнения, которые в значительной мере определяют электрические свойства образцов. Трехвалентные атомы галлия или бора, а также пятивалентные мышьяк и сурьма могут заменять в решетке четырехвалентные атомы кремния или германия. Первые образуют дефекты акцепторного типа, вторые — донорного, а все вместе они определяют тип проводимости материала. В принципе атомы замещения могут взаимодействовать с другими дефектами решетки, например дислокациями, но об этом взаимодействии в настоящее время почти ничего не известно.

Третью группу дефектов составляют электрически неактивные примесные атомы, такие, как углерод, олово и кислород; эта группа дефектов изучена очень слабо. Они могут присутствовать в относительно больших концентрациях (0,1%) в предельно чистых (относительно других примесей) кристаллах германия или кремния, содержащих менее $10^{-8}\%$ электрически активных примесных атомов. По поводу их влияния на механические свойства существуют только гипотезы.

Наличие в кремнии кислорода можно определить по поглощению в инфракрасной области и по влиянию на механическое затухание (см. гл. 31). Существует предположение, что атомы кислорода находятся в межузлии, как указано на фиг. 179, между двумя атомами кремния [7]. Стабильные комплексы, содержащие больше одного атома кислорода, могут образовываться при отжиге, кроме того, имеется указание на то, что существуют также соединения кислород — вакансия. Причина появления этих соединений носит скорее химический, чем физический характер. Вообще же химические силы взаимодействий между примесями, дефектами и т. д. намного более существенны в гомеополярных веществах, чем в металлах, и в большинстве случаев преобладают над всеми другими взаимодействиями. Это обстоятельство вносит элемент неопределенности в оценку энергии взаимодействия.



Ф и г. 179. Вероятное положение межузельного атома кислорода в кремнии (Кайзер и др. [7]). Расстояния даны в ангстремах.

ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ И ОБЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ АЛМАЗА В ЧАСТНОСТИ ГЕРМАНИЯ

§ 1. Общие представления о пластических свойствах гомеополярных кристаллов

Все возрастающий интерес к *пластическим свойствам* полупроводниковых материалов объясняется тем, что малые изменения плотности дислокаций, а также других дефектов, возникающих при механической обработке или под воздействием тепла, вызывают большие изменения в электрических и других физических свойствах полупроводников. Даже химические свойства, такие, как способность к реакции с элементами, образующими сплавы, находятся в зависимости от количества дефектов. При приготовлении кристаллов и их обработке практически невозможно полностью избежать пластической деформации. Однако для получения кристаллов с воспроизводимыми свойствами, которые могли бы применяться в электрических устройствах, очень важно контролировать величину этой деформации и, насколько это возможно, устранять ее влияние. Кроме того, изучение пластической деформации дает новые сведения о более общих вопросах взаимодействия между дислокациями и примесями. И, наконец, изучение пластических свойств гомеополярных материалов интересно само по себе, поскольку они значительно отличаются от пластических свойств металлов: поведение дефектов решетки в гомеополярных кристаллах и их специфические свойства в большой степени определяются валентным типом связи. Изучение дефектов и их влияния может дать новые представления о природе и величине сил, действующих между атомами в кристаллах. Именно по этой причине в настоящей главе рассматриваются механические свойства валентных кристаллов, в особенности германия.

Германий, а также кремний, алмаз и почти все гомеополярные кристаллические вещества при комнатной температуре очень хрупки. Они, как правило, раскалываются по плоскости $\{111\}$ без значительных предшествующих деформаций при нагрузке порядка $10\text{--}20 \text{ кг/мм}^2$. Было установлено [20], что при повышенной температуре эти вещества становятся значительно более пластичными. Температурный интервал, в котором наблюдаются первые признаки пластичности, изменяется в зависимости от условий эксперимента. Если в опытах по изгибу весьма тщательно измерять прогиб (при низкой скорости деформации), то можно показать, что германий незначительно деформируется даже при таких низких температурах, как 375°C , в то время как самая низкая температура для пластической деформации кремния, даже в случае изгиба, несколько выше 500°C [34]. В исследованиях, выполненных при обычных скоростях деформации, пластичность германия появляется при температуре выше 450°C , а кремния — выше 650°C . При тех же самых температурных условиях

и скоростях деформации материал проявляет значительно меньшую пластичность при растяжении, чем при изгибе (см. § 2, п. 1). Известно, что алмаз очень твердый кристалл, который можно обрабатывать исключительно путем скалывания; он становится слегка пластичным при температуре выше 1800°C [25]. Сурьмянистый индий, другое соединение со структурой типа алмаза¹⁾, становится деформируемым при температуре выше 400°C ; цинковая обманка — выше 600°C [11]; температура перехода в пластичное состояние в градусах Кельвина всегда приблизительно равна половине температуры плавления.

Что касается геометрической природы пластической деформации (если не оговорено особо, мы будем рассматривать германий как наиболее полно изученный представитель этой группы), то все исследователи (см. [20, 33, 43, 44, 46]) сходятся на том, что деформация происходит главным образом при скольжении в плоскости $\{111\}$; направлением скольжения всегда является направление $\langle 110 \rangle$. Таким образом, дислокации, обуславливающие деформацию, будут иметь векторы Бюргерса, равные $\frac{1}{2}a\langle 110 \rangle$; они уже обсуждались в предыдущей главе. Сдвиг $\{111\}\langle 110 \rangle$ может происходить в двух типах плоскостей скольжения, а именно между двух подслоев атомов, принадлежащих к одному двойному слою, которые соеди-

нены одной связью на атом и отстоят друг от друга на расстояние $a\sqrt{\frac{3}{4}}$

или между подслоями различных двойных слоев, которые соединены тремя связями на атом и отстоят на расстояние, в 3 раза меньшее (ср. фиг. 165). Все условия (энергия, геометрия частичных дислокаций) благоприятствуют сдвигу по плоскостям скольжения первого типа. Однако в случае механического двойникования встречается и второй тип сдвига.

Во многих материалах со структурой алмаза при определенных критических условиях напряжения, скорости деформации и температуры наблюдалась деформация путем двойникования. Плоскости двойникования проходят не только по $\{111\}$, но и по $\{123\}$; направлением двойникования является $\langle 112 \rangle$ в первом случае и $\langle 124 \rangle$ — во втором. В § 6 мы подробно рассмотрим указанные деформации.

Степень пластичности, так же как и характеристики деформации, значительно изменяются с температурой. В этом отношении гомеополарные материалы значительно отличаются от металлов и ионных кристаллов.

При «низких» температурах (для германия $400\text{—}550^{\circ}\text{C}$) пластическая деформация протекает очень медленно (ползучесть), причем, когда образец деформируется с постоянной скоростью, форма кривой деформации и коэффициент упрочнения сильно зависят от величины скорости. Явно проявляется наличие термически активированного процесса, определяющего скорость деформации. При высоких температурах (в среднем для германия $550\text{—}850^{\circ}\text{C}$; $0,7 < T/T_m < 0,9$), временная зависимость становится менее заметной благодаря быстрому уменьшению с температурой временных постоянных, определяющих скорость процесса. Скорость упрочнения уменьшается, а степень пластической деформации, которая может быть достигнута, возрастает. При температурах на несколько десятков градусов ниже точки плавления германий и многие другие гомеополарные вещества становятся очень пластичными. Тем не менее при очень высоких скоростях

¹⁾ Сурьмянистый индий обладает структурой типа цинковой обманки.—
Прим. ред.

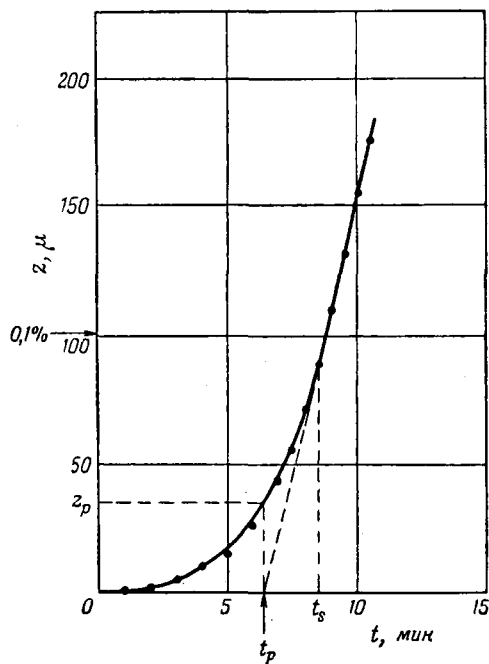
деформации степень пластичности остается ограниченной даже в этом интервале (см. § 4).

В § 2 мы рассмотрим наиболее важные вопросы пластического поведения германия в упомянутых выше областях «низких», «средних» и «высоких» температур, а также объяснение этого поведения на основе теории дислокаций и дефектов в решетке. В ряде случаев будут описаны аналогичные наблюдения и заключения, относящиеся к другим материалам.

§ 2. Деформация германия при низких и средних температурах

1. Ползучесть при постоянном напряжении

Кривая ползучести, типичная для монокристалла германия, показана на фиг. 180; нагрузка прикладывалась в направлении оси [110], температура составляла 470°C . Растягивающие напряжения, применяемые

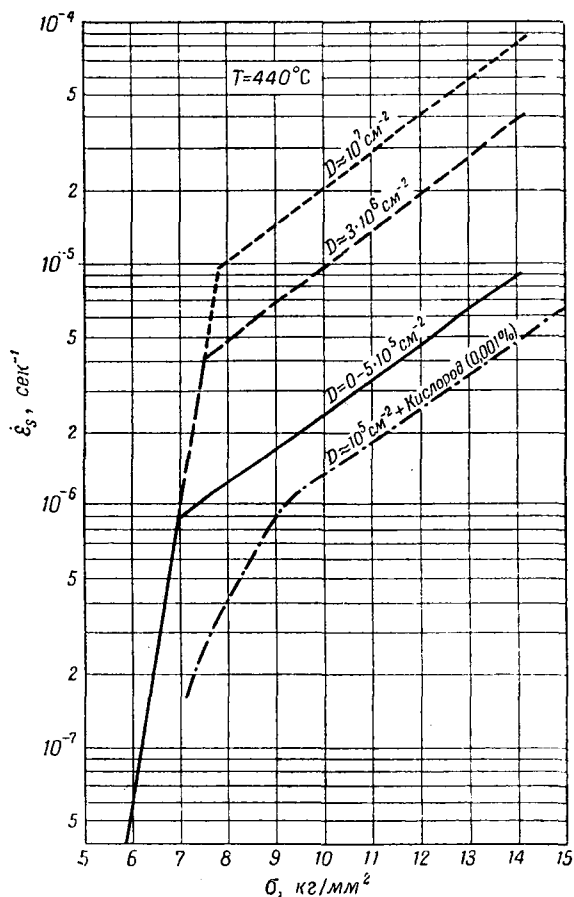


Ф и г. 180. Кривая ползучести монокристалла германия.

Растяжение производится вдоль оси [110]; температура испытания 470°C , нагрузка 4 кг/мм^2 . Сплошная линия — теоретическая кривая (см. § 5). Испытания на изгиб характеризуются следующими данными: $T=440^\circ \text{C}$; $\sigma=13 \text{ кг/мм}^2$; $\varphi=2 \text{ мм}$ (сечение образца квадратное); 1μ соответствует деформации 10–5.

в этом эксперименте, были равны 4 кг/мм^2 . На кривой ползучести можно различить три участка [6, 5]. В течение первых нескольких минут после момента прикладывания нагрузки наблюдается только незначительная деформация; этот период иногда называют *инкубационным*, однако по причинам, которые станут ясными из последующего изложения, мы предпочитаем называть его *начальным периодом*. После участка, отвечающего

начальному периоду, наблюдается значительное увеличение скорости ползучести (ее величина повышается за несколько минут до значения, во много раз большего скорости средней ползучести в начальный период), которая затем остается *постоянной* (второй участок); это так называемый *период установившейся ползучести*. Наконец, скорость ползучести снова уменьшается, поскольку начинается *упрочнение*. В начальный период иногда наблюдается полное отсутствие деформации (особенно в опытах на изгиб), и тогда можно говорить о *времени задержки*. Однако недавно



Ф и г. 181. Зависимость установившейся скорости ползучести $\dot{\epsilon}_s$ от напряжения при изгибе монокристаллов германия (Пеннинг и де Винд [37]).

На кривых указана первоначальная плотность дислокаций D . Кривые построены по усредненным данным около 150 опытов.

было обнаружено [5], что в тщательно приготовленных чистых образцах действительное время задержки равно нулю и кристалл сразу же после прикладывания нагрузки начинает деформироваться, хотя и медленно. Начальный участок кривой ползучести можно достаточно хорошо представить *кубической* временной зависимостью (см. [37]).

При повышении *температуры* временной масштаб ползучести сокращается довольно равномерно: все три участка уменьшаются по продолжительности в одинаковое число раз, причем постоянная скорость ползучести на установившемся участке возрастает приблизительно в обратном отно-

пении. Таким образом, вертикальная шкала кривой ползучести остается более или менее неизменной, кроме незначительного повышения максимума деформации ползучести, наблюдаемого в период упрочнения; скорость упрочнения также уменьшается с увеличением температуры. Температурное изменение длины начального периода t_p , указанного на фиг. 180, и обратной величины постоянной скорости деформации в период установившейся ползучести $(\dot{\epsilon}_s)^{-1}$ могут быть достаточно хорошо представлены экспоненциальными выражениями

$$\left. \begin{array}{l} t_p \\ (\dot{\epsilon}_s)^{-1} \end{array} \right\} \sim \exp \left\{ \frac{Q}{kT} \right\}, \quad (30.1)$$

где величина Q для германия принимает значения между 1,5 и 2,0 эв.

Изменение *прикладываемого напряжения* также приводит к довольно равномерному сжатию шкалы времен всей кривой ползучести; вертикальная шкала, как и в предыдущем случае, изменяется значительно меньше. Зависимость параметров кривой ползучести от приведенных скалывающих напряжений σ может быть выражена (в соответствии с работами ван Бюрена) для большого интервала напряжений следующими экспоненциальными соотношениями (фиг. 181):

$$\left. \begin{array}{l} t_p \\ (\dot{\epsilon}_s)^{-1} \end{array} \right\} \sim \exp(-a\sigma). \quad (30.2)$$

Это выражение должно применяться в сочетании с температурным множителем (30.1). Постоянная a для германия по порядку величины равна $10^{-7} \text{ дин}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Пеннинг и де Винд [37] показали, что существует *напряжение перехода* σ_i , ниже которого зависимость $\dot{\epsilon}_s$ от напряжения становится значительно более резкой; соответствующее значение a равно $2 \cdot 10^6 \text{ дин}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Влияние указанного перехода на коэффициент t_p значительно меньше и, возможно, отсутствует совсем.

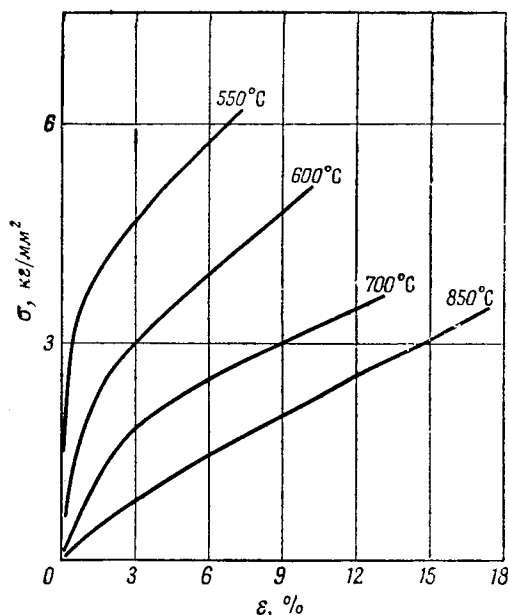
2. Деформация при заданной скорости деформирования

Количественные измерения пластичности германия, находящегося под нагрузкой или деформируемого при постоянной скорости, были выполнены Пателом и Александером [33], а также Каррекером [9]. Они подвергали монокристаллы германия сжатию и растяжению при повышенных температурах и наблюдали ярко выраженную температурную зависимость напряжения течения (фиг. 182), а иногда (при температурах между 500 и 700° С) даже резко выраженный порог текучести (см. фиг. 185)¹⁾. Величина напряжения течения или деформирующего напряжения и коэффициента упрочнения быстро уменьшается с повышением температуры; точные количественные данные, относящиеся к этой температурной зависимости, вследствие большого разброса в отдельных наблюдениях отсутствуют, но, по-видимому, для обеих величин имеет место соответствующая выражению (30.1) экспоненциальная зависимость, но с меньшим Q . Выше 700° С порог текучести больше не наблюдается.

Наличие предела текучести, за которым следует падение напряжения течения, характерно также для некоторых загрязненных металлов (см. гл. 9). Эта аналогия простирается еще дальше, поскольку установлено,

¹⁾ См. также работы [48*, 49*].— Прим. ред.

что после прекращения деформации предел текучести не возвращается к исходному значению, кроме случая, когда материал долгое время выдерживается при достаточно высокой температуре. Явление *деформационного старения*, обсуждавшееся в гл. 10, § 1, наблюдается также в деформированном германии и кремнии¹⁾.



Ф и г. 182. Кривые напряжение — деформация при различных температурах и заданной скорости деформации (Пател и Александер [33]).

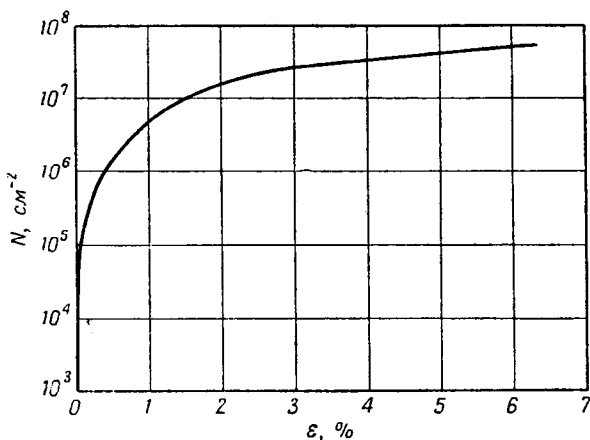
Пирсон, Рид и Фельдман [34] исследовали изгиб тонких (до толщин менее 100 μ) кристаллов кремния и *усов*. Деформация *усов* аналогична деформации макроскопических образцов: при растяжении опять наблюдаются начальный период (период задержки) при ползучести и резкий предел текучести. Однако при испытаниях с заданной скоростью деформирования упрочнение фактически отсутствовало. Как деформирующее напряжение, так и напряжение течения в *усах* с повышением температуры уменьшались очень быстро, приблизительно по закону T^{-5} .

Наличие «задержки» или начального времени ползучести и резкого предела текучести на кривой напряжение — деформация, очевидно, взаимосвязаны; наличие времени задержки отражает тот факт, что при данной нагрузке пластическое течение возможно только в том случае, если скорость изменения напряжения не будет превосходить некоторой максимальной величины. Вполне вероятно, что развитие пластической деформации определяется энергетическим барьером, который может быть преодолен только с помощью тепловых флуктуаций. Упрочнения при испытаниях на ползучесть, а также при нормальном сжатии или растяжении также взаимосвязаны. По-видимому, в этом случае затруднено зарождение дислокаций или их перемещение (см. § 5).

¹⁾ В работе [48*] не удалось выявить деформационного старения Ge, полностью аналогичного наблюдаемому в металлах.— *Прим. ред.*

§ 3. Дислокации, линии скольжения и ямки травления

Как известно, после травления кристаллов германия соответствующим травителем на гранях (111) или (100) появляются ямки травления, которые, если судить по их распределению по поверхности и другим характеристикам, образуются в тех местах, где дислокации выходят на поверхность. На вопрос о том, все ли дислокации дают ямки травления и все ли такие ямки травления соответствуют дислокациям, пока удовлетворительного ответа не получено. Исходя из некоторых экспериментальных данных о влиянии дислокаций на диффузию примесей (см. [36], а также гл. 31),



Фиг. 183. Соотношение между концентрацией ямок травления на поверхности (111) и деформацией германиевого кристалла (Пател и Александер [33]).

а также из целого ряда других наблюдений, можно с достаточной достоверностью сделать вывод, что по крайней мере для германия имеется удовлетворительное соответствие между дислокациями и «дислокационными ямками травления» с точностью до коэффициента два.

На полированных поверхностях слабо деформированных кристаллов германия обычно появляются линии скольжения, являющиеся следами плоскостей скольжения {111}. Последующее травление дает типичную картину рядов ямок травления, расположенных параллельно плоскостям октаэдров. Даже в тех случаях, когда после малой деформации линии скольжения разрешены слабо, соответствующая концентрация ямок травления обычно увеличивается по сравнению с их концентрацией в недеформированном материале. Плотность дислокаций в тщательно приготовленном недеформированном монокристалле германия, если судить по количеству ямок травления, очень мала по сравнению с их плотностью в металлах; наблюдались плотности меньше 10^4 см^{-2} , а при особой тщательности приготовления можно получить кристаллы с плотностью порядка 1 см^{-2} . После пластической деформации $\sim 0,5\%$ при 600°C число ямок травления увеличивается до 10^6 см^{-2} [33]; установлено, что концентрация ямок травления возрастает с деформацией приблизительно экспоненциально. В случае деформации на несколько процентов она достигает насыщения при значении порядка 10^8 см^{-2} ; при этом распределение ямок травления становится однородным (фиг. 183).

Метод травления, очевидно, удобен не только для определения плотности дислокаций, но может также помочь (в тех случаях, когда непосредственные измерения невозможны) обнаружить случайные небольшие пластические сдвиги, а также плоскости скольжения, вдоль которых преимущественно происходит скольжение.

§ 4. Деформация при высоких температурах.

Термические напряжения

Систематические наблюдения характеристик деформации германия или подобных ему материалов при температурах, близких к точке плавления, в настоящее время отсутствуют. Можно, однако, упомянуть об одной группе косвенных опытов, поскольку они позволяют наблюдать, используя метод травления, дислокации и другие последствия пластического течения в этих материалах.

Монокристаллы германия, полученные методом Чохральского путем медленного вытягивания из расплава (см., например, [40]), обычно содержат от 10^3 до 10^4 дислокаций на 1 см^2 . Травление показывает, что эти дислокации распределены не хаотически: можно наблюдать специфическое распределение ямок травления, зависящее от кристаллографического направления, скорости охлаждения, скорости вытягивания и т. д., примером чего могут служить фото 30 и 31. Биллинг [4] и Пеннинг [36] полагали, что ямки травления связаны с дислокациями, образующимися и перемещающимися вследствие *термических напряжений*, которые возникают при охлаждении стержня материала, переходящего в твердую фазу. При охлаждении в материале возникает неоднородный температурный градиент, который и приводит к внутренним напряжениям: наружные слои находятся при более низкой температуре, чем внутренние, и поэтому сжимаются больше. Поскольку температура высока, эти напряжения могут быть частично сняты путем образования дислокаций. Концентрация ямок травления по сечению стержня не однородна: она достигает минимума приблизительно посередине между центром и поверхностью. Кроме того, в разных точках поперечного сечения работают, очевидно, различные системы скольжения (об этом можно судить по появлению различно направленных рядов ямок травления на фото 30 и 31).

Пеннинг [36] попытался объяснить наблюдаемые картины на основе одного из двух альтернативных предположений. В первом из них предполагалось, что пластическое течение снимает лишь небольшую часть термических напряжений (т. е. упругих напряжений, которые возникли бы при неоднородном градиенте температуры в идеально упругом материале). Получающаяся картина деформаций определяется в основном распределением *упругих* напряжений и геометрией двенадцати имеющихся систем скольжения, о которых говорилось в гл. 29, § 1. Второе предположение заключается в том, что напряжение полностью снимается за счет *пластической* деформации. Картина фигур травления, которую можно при этом ожидать, находится на основе математической теории пластичности: пластическая деформация будет так распределена между имеющимися системами скольжения, что полная затраченная энергия ($\int \sigma \epsilon dV$) минимальна.

Естественно, что в этом случае картина течения уже не будет больше отражать первоначального распределения упругих напряжений.

Картины фигур травления, которые можно ожидать, исходя из указанных выше двух предположений для ориентаций кристалла, проиллюстрированных на фото 30 и 31, приведены соответственно на фото 32 и 33. Сравнение этих четырех фотографий показывает, что первое предположение, согласно которому при пластическом течении напряжения снимаются лишь частично, приводит к гораздо лучшему согласию с экспериментом, чем предположение о полной пластической релаксации (отметим, например, появление хорошо различимых минимумов концентрации ямок в четырех симметричных точках по окружности на фото 31 и 33, а также наличие скольжения по трем системам скольжения по окружности на фото 30 и отсутствие их на фото 32). На первых стадиях быстрого охлаждения пластическое течение, т. е. зарождение и движение дислокаций, может иметь место только в ограниченных пределах. Иными словами, даже около точки плавления механизм пластического течения в германии все еще характеризуется определенной инертностью (см. § 5, п. 2). Последнее имеет существенную связь с теоретической интерпретацией низкотемпературных характеристик пластического течения (см. § 5).

§ 5. Дислокационная теория пластического течения почти совершенных кристаллов

1. Теория ползучести

Объяснение наблюдаемых в кристаллах германия характеристик ползучести было предложено ван Бюреном [5]. Теория не ограничивается веществами со структурой алмаза, она описывает ползучесть всех кристаллов, у которых содержание структурных дефектов ниже определенной максимальной величины. Оказалось, что характеристики ползучести кристаллов LiF и кристаллов некоторых тугоплавких окислов аналогичны характеристикам германия (см. гл. 27) и, таким образом, выводы, полученные в настоящем параграфе, относятся и к этим кристаллам.

Предположим, что в деформированном кристалле объемная концентрация источников дислокации равна N . Под действием напряжения (при высоких температурах) эти источники могут генерировать дислокационные петли, но только через *промежутки* времени

$$t_0 = \theta + \frac{\delta}{v}. \quad (30.3)$$

Здесь v обозначает (равномерную) скорость дислокационных петель, а δ — расстояние, которое пройдет петля, пока *обратное напряжение*, создаваемое ею в месте нахождения источника, не упадет до такой малой величины, при которой может образоваться новая петля. Для образцов из германия это расстояние легко определить (исходя из величины приложенного напряжения), оно оказалось равным приблизительно 10^{-4} см. Величина θ учитывает возможное наличие *инкубационного периода* (времени задержки) для действия источника, находящегося под напряжением, который может быть связан с необходимостью термической активации.

Общая плотность дислокаций, как это можно легко показать, возрастает пропорционально квадрату времени t

$$\Lambda = \frac{N}{t_0} \pi v t^2, \quad (30.4)$$

поскольку и расширение петель и число петель возрастает пропорционально t . Таким образом, скорость деформации описывается формулой

$$\dot{\varepsilon} = \Lambda b v = \frac{\pi N b v^2}{t_0} t^2, \quad (30.5)$$

откуда видно, что начальный участок кривой ползучести представляет собой *кубическую* параболу. Наличие такой кубической зависимости, как упоминалось в § 2, было подтверждено большим числом экспериментов.

Расширение петель не может продолжаться неограниченно, поскольку в конце концов они достигнут поверхности кристалла; по этой причине устанавливается *стационарное состояние*, соответствующее постоянной скорости ползучести, которую мы и наблюдаем на втором участке кривой ползучести. Время, которое должно пройти до начала этого стационарного состояния порядка d/v , где d — поперечный размер образца (путь скольжения дислокации); стационарная скорость ползучести находится подстановкой $t = d/v$ в формулу (30.5).

В момент времени $t_s = d/v$ или вблизи него начальный и стационарный участки кривой ползучести должны совпадать, отсюда могут быть получены следующие аналитические выражения для полной кривой ползучести:

$$\varepsilon = \frac{\pi N b v^2}{3 t_0} t^3 \quad \left(t < \frac{d}{v}, \text{ начальный, описываемый кубической зависимостью участок} \right), \quad (30.6)$$

$$\varepsilon = \frac{\pi N b d^2}{t_0} \left(t - \frac{2d}{3v} \right) \quad \left(t > \frac{d}{v}, \text{ стационарный, линейный участок} \right).$$

Сравнив введенные Пеннингом и де Виндом (см. § 2) параметры $\dot{\varepsilon}_s$ и t_p , которые иллюстрируются фиг. 180, с выражениями (30.6), легко представить первые в виде

$$\dot{\varepsilon}_s = \frac{\pi N b d^2}{t_0}, \quad (30.7)$$

$$t_p = \frac{2d}{3v} \quad (30.8)$$

и

$$z_p = \varepsilon(t_p) = \frac{8\pi N b d^3}{81 v t_0}. \quad (30.9)$$

Здесь z_p — третий параметр, использованный Пеннингом и де Виндом. Упомянутые авторы показали, что этот параметр не является независимым, но деление $\dot{\varepsilon}_s t_p$ на него дает существенно инвариантную величину относительно изменения напряжения и т. д. В среднем наблюдаемая величина $\dot{\varepsilon}_s t_p / z_p$ равна 6,7. Из (30.7)—(30.9) сразу же вытекает

$$\frac{\dot{\varepsilon}_s t_p}{z_p} = 6,75. \quad (30.10)$$

В некоторых случаях начальный участок кривой ползучести рассматривался как экспонента, что плохо согласуется с опытами на германии, ибо в этом случае теоретическое значение $\dot{\varepsilon}_s t_p / z_p$ должно равняться 2,7, что резко расходится с наблюдаемыми значениями.

Как видно, параметр t_p полностью определяется величиной v — скоростью распространения дислокации (и размером образца), в то время как $\dot{\epsilon}_s$ зависит от $t_0 = \theta + \delta/v$. Отсюда, анализируя кривые ползучести, снятые при различных напряжениях и температурах, можно получить зависимость от этих параметров как v , так и θ , причем вторая величина обозначает время задержки (если таковое имеется) источников дислокаций. Тогда получается, что при достаточно большой нагрузке θ мало по сравнению с δ/v , а $\dot{\epsilon}_s$ и t_p определяются только скоростью дислокаций; это соответствует формуле (30.2). Однако при нагрузках, меньших некоторого переходного значения, θ в выражении (30.3) начинает преобладать над δ/v и характер зависимости $\dot{\epsilon}_s$ (но не t_p) изменяется. Как уже упоминалось, такой вывод согласуется с экспериментом.

Численные результаты, влияние исходной плотности дислокаций, присутствия примесей и размеров образца подвергнуты детальному обсуждению в цитированных работах, к которым мы и отсылаем читателей. Там также показано, что θ и v экспоненциально зависят от нагрузки, что обусловлено, по-видимому, зависимостью от напряжения энергии активации как для движения, так и для образования дислокаций. К этому вопросу мы еще вернемся в следующем параграфе.

О природе самих источников в настоящее время известно мало. Опыты на германии показывают, что они не связаны с дислокациями, существовавшими до появления ползучести, поскольку плотность этих дислокаций практически не влияет на кривые ползучести. По-видимому, мы имеем здесь дело с поверхностными источниками, концентрация которых для объяснения наблюдаемой скорости ползучести должна быть порядка 100 см^{-2} . Лишь после того, как «исходная» плотность дислокаций возрастет выше 10^6 см^{-2} , скорость ползучести становится пропорциональной плотности дислокаций и кубический временной закон переходит в закон, более близкий к экспоненциальному, что свидетельствует о размножении дислокаций. Последний процесс наблюдался визуально Гилманом и Джонстоном во фтористом литии [21].

2. Образование и движение дислокаций в решетке алмаза

Дислокация произвольного типа в решетке алмаза в соответствии с рассуждениями гл. 29 обычно характеризуется цепочкой свободных связей вдоль оси. Свободные связи могут рекомбинировать, образуя двойные связи, или взаимодействовать иным образом (см. фиг. 170); кроме того, возможны либо диффузионная локальная перестройка ядра (см. фиг. 171), либо преобразование полной дислокации в частичные и дефект упаковки (ориентация последнего может меняться вдоль дислокации). Все эти процессы приводят к *локальному* уменьшению подвижности дислокаций. Очевидно, можно различить два типа «задержки движения» дислокаций, соответствующие перестройке дислокации за счет перераспределения *электронов* и перестройке, связанной с *диффузией*. Свободные связи не перемещаются по кристаллу, они непрерывно разрываются и преобразуются. Это электронный процесс, и хотя для разрыва связей и необходима некоторая энергия, при средних температурах он протекает достаточно быстро. То же относится и к дислокациям, которые перестраиваются за счет перераспределения электронов. Следовательно, можно ожидать, что для возникновения даже простого скольжения дислокации со свободными связями и тем более дислокации с двойными связями необходима энергия акти-

вазии. Тем не менее дислокации могут двигаться быстро. При перемещении дислокации к ней (в определенных местах) должна *непрерывно* подводиться энергия, ибо каждый раз, когда дислокация проходит одно межатомное расстояние, электроны распределяются так, что опять занимают низкие энергетические уровни.

Дислокации, у которых перестройка произошла за счет диффузии, локально закреплены, и для того, чтобы такая дислокация снова приобрела подвижность в результате тепловой активации, обычно требуется гораздо большее время (примерно в $Q/k\theta_D \approx 100$ раз), чем для дислокации с электронной перестройкой. Здесь Q — энергия активации, а θ_D — дебаевская температура. Иначе говоря, для действия источника Фрэнк—Рида (либо для родственного процесса) в случае дислокаций, закрепленных за счет диффузии, необходимы времена, достаточные для подведения энергии активации.

Диффузионное закрепление, вероятно, происходит только в неподвижных дислокациях, поскольку в этом случае требуется продолжительное время. Следовательно, диффузионная перестройка задерживает главным образом образование новых дислокаций, тогда как *подвижность* зависит в основном от электронных процессов. Соответствующие количественные расчеты в настоящее время еще не могут быть приведены.

Оба типа физических закреплений располагаются в правильном порядке вдоль линии дислокации (в противоположность закреплению на химических примесях). Линейная концентрация электронных закреплений практически не зависит от температуры, поскольку только геометрическая конфигурация определяет число свободных связей. Наоборот, плотность диффузионных закреплений, вероятно, существенно зависит от температуры. Линейная равновесная концентрация диффузионных закреплений вдоль оси дислокации с хорошим приближением пропорциональна выражению $\exp(-E_r/kT)$, где E_r — энергия, высвобождающаяся в результате диффузионной перестройки элемента ядра дислокации атомных размеров.

Рассмотрим теперь дислокацию, у которой точки закрепления расположены вдоль ее оси на средних расстояниях l_1 . Пусть энергия, которая необходима для преодоления влияния одного центра закрепления, т. е., например, энергия, необходимая для перемещения электрона от одной связи к следующей, будет равна W_1 . Под действием приложенного скалывающего напряжения σ дислокация стремится переместиться и увлекает центры закрепления с собой. При перемещении на одно межатомное расстояние сегмента дислокации, длины l , с одним центром закрепления в поле напряжения σ , его потенциальная энергия понижается на $\sigma b^2 l$. Поэтому энергия, которую приходится подводить, равна (в расчете на один центр закрепления):

$$W_1 - \sigma b^2 l_1. \quad (30.11)$$

Таким образом, энергия активации для *движения* в направлении действия напряжения такой *непрерывно* задерживаемой дислокации выражается формулой:

$$Q_1 = W_1 - \sigma b^2 l_1. \quad (30.12)$$

Вполне вероятно, что под действием тепловых колебаний дислокация иногда движется *против* направления действия нагрузки. Энергия активации такого процесса характеризуется выражением

$$Q'_1 = W_1 + \sigma b^2 l_1. \quad (30.13)$$

Выражение такого же типа справедливо для энергии, требующейся для перевода сегмента дислокации с закреплением (диффузионным) в подвижное состояние, когда сегмент может перемещаться и создавать новые дислокации. Численные значения величин W_2 и l_2 , относящиеся к этому случаю, могут отличаться от величин, входящих в (30.12). Следовательно, мы можем записать энергию тепловой активации для образования дислокаций в следующей форме:

$$Q_2 = W_2 \pm \sigma b^2 l_2. \quad (30.14)$$

Диффузия, преобразующая неподвижную дислокацию в подвижную, является атомным процессом, поэтому ее скорость определяется частотой колебания атомов; время инкубационного периода, необходимое для приведения в действие источника, может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \theta &= \nu_0^{-1} \left[\exp \left\{ -\frac{W_2 - \sigma b^2 l_2}{kT} \right\} - \exp \left\{ -\frac{W_2 + \sigma b^2 l_2}{kT} \right\} \right]^{-1} = \\ &= \frac{1}{2} \nu_0^{-1} \exp \left(\frac{W_2}{kT} \right) \left[\operatorname{sh} \left(\frac{\sigma b^2 l_2}{kT} \right) \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (30.15)$$

На практике аргумент гиперболического синуса равен или больше единицы, и мы получаем выражение

$$\theta = \frac{1}{2} \nu_0^{-1} \exp \left(\frac{W_2}{kT} \right) \exp \left(-\frac{\sigma b^2 l_2}{kT} \right), \quad (30.15a)$$

с помощью которого можно объяснить наблюдаемую экспоненциальную зависимость от напряжения инкубационного времени источников [см. (30.1) и (30.2)].

Экспоненциальная зависимость скорости дислокаций от напряжения может быть обоснована аналогичным путем. В соответствии с (30.12) и (30.13) каждый сегмент дислокации, имеющий одну точку закрепления (за счет электронной перестройки), перемещается вперед на расстояние b за время

$$t_1 = \left(\frac{k\theta_D}{h} \right)^{-1} \exp \left(\frac{W_1}{kT} \right) \left[\operatorname{sh} \left(\frac{\sigma b^2 l_1}{kT} \right) \right]^{-1};$$

отсюда следует, что скорость дислокации равна

$$v = \frac{hb}{k\theta_D} \exp \left(-\frac{W_1}{kT} \right) \exp \left(\frac{\sigma b^2 l_1}{kT} \right) \quad (30.16)$$

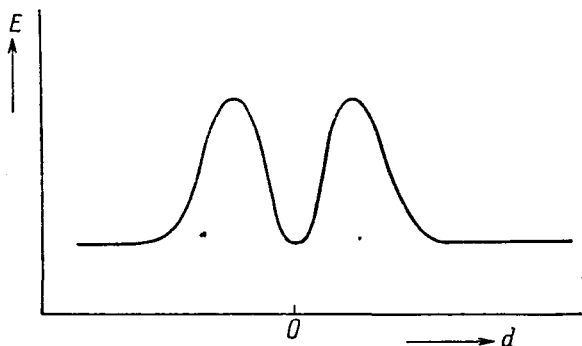
(гиперболический синус опять заменен экспоненциальной функцией). Это выражение можно сравнить с наблюдаемой экспоненциальной зависимостью скорости дислокации от напряжения. Чтобы получить количественное согласие, необходимо положить для германия

$$W_1 = 1,7 \text{ эв}, \quad l_1 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ см},$$

тогда как W_2 имеет значение около 2 эв, а l_2 — около 10^{-5} см.

Закрепление дислокаций, приводящее к затруднению действия источника, может быть вызвано также химическими примесями, такими, как кислород; последнее действительно наблюдалось Пеннингом и де Виндом в германии [37] и Пирсоном с сотр. в кремнии [34]. При определении концентрации кислорода встречаются большие трудности. Однако вполне вероятно, что ниже концентрации 10^{16} см^{-3} дислокации в германии и кремнии больше не закреплены. Если предположить, что общее число закреплений на дислокациях составляет примерно 10^{11} см^{-3} , то, как отсюда следует, атомы кислорода слабо взаимодействуют с дислокациями. Это проти-

воречит большой энергии (порядка $W_2 \approx 2$ эв), которая, очевидно, требуется для освобождения дислокаций от атомов кислорода, если они связаны с ними. Для объяснения этого противоречия следует предположить, что атомы кислорода связаны с дислокациями *химически*, скажем за счет свободных связей вдоль их осей. Атомы кислорода, вероятно, имеются также в связанном состоянии в бездислокационной решетке, поэтому свободная энергия кристалла при абсорбции кислорода дислокацией уменьшается



Ф и г. 184. Предполагаемая зависимость (схематическая) потенциальной энергии атома кислорода от расстояния до дислокации.

Чтобы приблизиться к дислокации или уйти от нее, атом должен преодолеть барьер. Однако его энергия на дислокации и вне ее одинакова. Следовательно, при равновесии атом кислорода не обязательно притягивается дислокацией.

очень незначительно. Однако, чтобы отделить дислокационную петлю от «случайно» абсорбированных атомов, необходимо разорвать химические связи и, следовательно, требуется большая энергия активации. Вышеизложенные рассуждения иллюстрируются фиг. 184, где энергия атома кислорода представлена как функция его положения относительно дислокации.

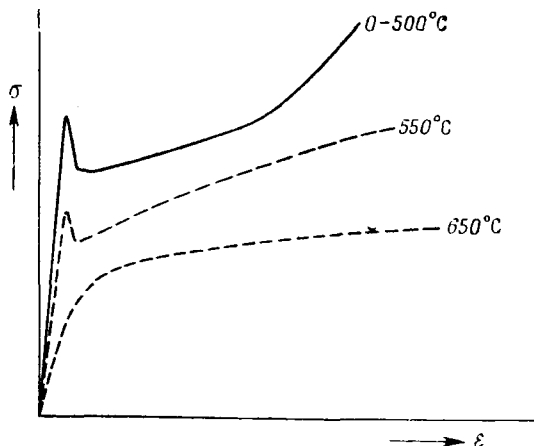
3. Деформационное упрочнение в германии и кремнии

Явление упрочнения, характерное для последней части кривой ползучести и для течения за пределом текучести, в случае германия и кремния объяснено не так полно, как для металлов. Хотя между кривыми деформации для этих двух групп материалов существует внешнее сходство (фиг. 185), механизмы, обуславливающие эти процессы, по-видимому, отличаются. Ранее уже упоминались два совершенно очевидных различия: 1) сильная температурная зависимость напряжения течения и упрочнения в германии и практическая нечувствительность к температуре в случае металлов¹⁾; 2) большое различие между плотностью дислокаций для этих групп веществ, обнаруживающих, однако, вполне сравнимое упрочнение. Верхний предел плотности дислокаций в полупроводниках равен 10^8 см^{-2} , т. е. в 10^4 меньше, чем у металлов. Поэтому, по-видимому, резонно предположить, что упрочнение в полупроводниках лишь в незначительной степени обусловлено взаимодействием между дислокациями, а именно *только* в той степени, в которой это касается напряжений, действующих на *дальние расстояния*. Последние, очевидно, ограничивают плотность дислокаций, как уже упоминалось выше, до довольно малой величины.

¹⁾ Упрочнение в металлах также сильно зависит от температуры. Мало зависит от температуры только предел текучести. — *Прим. ред.*

Само по себе упрочнение тесно связано с ограничением подвижности дислокаций, обусловленным самой их природой, а не геометрическим взаимодействием с другими дислокациями, как это имеет место в металлах (см. гл. 8).

Хаазен [24] предложил теорию напряжения течения при напряжениях, превышающих предел текучести, которая в некотором отношении подобна рассуждениям, излагавшимся в предыдущем параграфе. Предполагается,



Ф и г. 185. Кривая напряжение — деформация металла (например, железа) с примесями (сплошная линия) с явно выраженным пределом текучести и кривые напряжение — деформация для германия (схематично) при различных температурах (пунктирные линии).

что дислокации могут двигаться лишь в случае, когда происходит некоторый диффузионный процесс. Согласно Хаазену, это обусловлено тем, что обычная 60-градусная дислокация обязательно должна содержать микроскопическую трещину вдоль оси (см. гл. 29), которая должна диффундировать вместе с ней. Экспоненциальная зависимость напряжения течения от температуры, наблюдавшаяся Пателом и Александером [33], может быть объяснена таким же образом, как температурная зависимость микрокрипа, описанная в гл. 9, § 3. В результате имеем

$$\sigma_f = \frac{v k T}{b^2 D_0} e^{U/kT}. \quad (30.17)$$

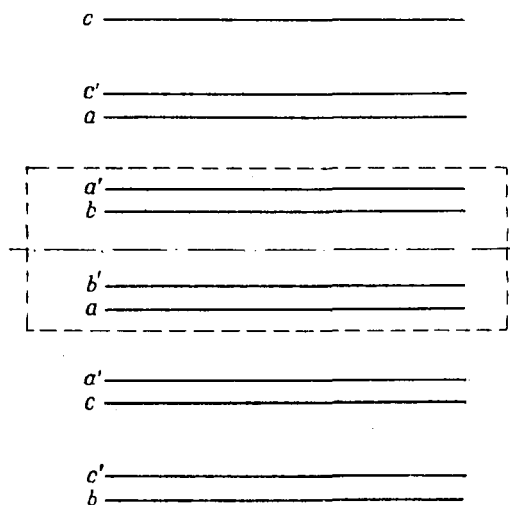
Здесь v — скорость дислокации, предполагаемая постоянной (при больших напряжениях и температурах), а D_0 и U соответствуют эффективной диффузии трещины. Если положить $D_0 = 1 \text{ см}^2/\text{сек}$ и $U = 0,6 \text{ эв}$, то получается удовлетворительное согласие с экспериментом.

Сравнение рассматриваемой теории с теорией, изложенной в предыдущем параграфе, показывает, что мы имеем дело с некоторым видом диффузионного закрепления дислокации на микротрещинах, которое *сохраняется* и при движении дислокации. Конечно, трещины можно рассматривать как особый тип перестройки ядра дислокации, хотя конфигурация с трещиной сохраняется непрерывно вдоль всей линии дислокации. Именно последний факт объясняет более сильную (экспоненциальную) зависимость *напряжения течения* от температуры по сравнению с подобной зависимостью для *предела текучести*. Эксперименты подтвердили различие этих двух зависимостей. Температурную зависимость напряжения течения можно объяснить

на основе вышеприведенных рассуждений, если считать, что расстояние между центрами закрепления при помощи электронов l_1 само зависит от температуры по экспоненциальному закону, в котором энергия активации U отличается от энергии, необходимой для перемещения центров закрепления. Преобразуя формулу (30.7) и используя выражение (30.16), можно получить формулу, аналогичную (30.17), без дополнительных предположений.

§ 6. Механическое двойникование в решетке алмаза ¹⁾

Двойникование кристаллов германия и других материалов со структурой алмаза наблюдалось при вдавливании призмы в поверхность кристалла в случае сравнительно низких температур (300—600° С). Однако необходимо учитывать, что такой способ нагрузки является довольно специфичным, поскольку одновременно имеют место большое гидростатическое сжатие и скалывающие напряжения [11]. Несмотря на то, что плоскостями двойникования, как правило, являются плоскости октаэдра, иногда они имеют высокие индексы, например (123). Двойники представляют собой очень тонкие пластинки (ламели), однако необходимо еще убедиться в том, что они действительно двойники. Часто в кристаллах германия и кремния наблюдаются двойники роста, тогда плоскостью двойникования всегда является плоскость (111).



Ф и г. 186. Упаковка слоев возле границы когерентного (111) двойника и упаковка в педвойникованной решетке.

Каждый слой (111) имеет два подслоя, обозначенных одинаковыми буквами без штриха и со штрихом.

Порядок упаковки слоев (111) в направлении, перпендикулярном к границе когерентного двойника с плоскостью двойникования (111), если использовать обозначения гл. 29, может быть записан в виде

$$\dots aa'bb'cc'aa'bb'aa'cc'bb'aa'.$$

¹⁾ См. по этому вопросу также монографию [50*].— Прим. ред.

Схематически порядок упаковки представлен на фиг. 186 [25]. Хаазен и Зегер [25] показали, что *дефект упаковки* $a'bb'a$ образуется в том случае, если дислокация движется между плоскостями b' и c и сдвигает плоскость c в положение a . Такая дислокация должна иметь вектор Бюргерса, направленный по $[112]$, и плоскость скольжения $(11\bar{1})$; очевидно, что это будет одна из дислокаций типа I, которая упоминалась в гл. 29. Обычное двойникование связано с *последовательным* перемещением частичных дислокаций этого типа в соседних плоскостях $(11\bar{1})$. Конечно, это происходит не случайно, а может быть результатом полюсного механизма, описанного в гл. 13, который осуществляется с помощью полюсной винтовой дислокации, имеющей компоненту вектора Бюргерса соответствующей величины, направленную перпендикулярно к плоскости скольжения, т. е. вдоль направления $[11\bar{1}]$. Однако в структуре алмаза такая дислокация неизвестна, и поэтому существование полюсного механизма описанного типа вызывает сомнение.

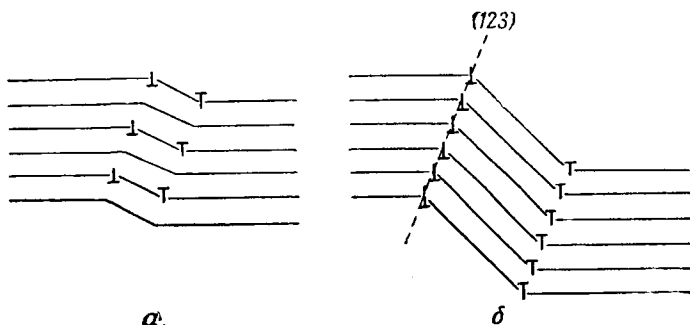
Черчман с сотр. [11] отметили, что в структуре алмаза плоскости $\{111\}$ будут единственно возможными *когерентными* двойниковыми границами. Интересно, что лучшими «полуккогерентными» плоскостями являются плоскости двойникования $\{123\}$, которые также наблюдались в некоторых случаях. Буллоу [7] попытался объяснить характерные особенности двойникования, исходя из свойств большого числа расположенных параллельными рядами дислокаций, образующих поверхности, которые Буллоу и Билби [8] назвали *поверхностными дислокациями*. Буллоу сделал до некоторой степени ограничивающее предположение о том, что граница двойника может быть представлена как «скользящая поверхностная дислокация» — непрерывный ряд параллельных, одинаковых скользящих дислокаций, расположенных в *одной* плоскости (т. е. своего рода граница зерна). Поскольку деформация решетки при переходе через двойниковую границу представляет собой чистый поворот, дислокации должны быть краевыми, а граница — симметричной наклонной. Если задать тип поверхностной дислокации, то мы сталкиваемся с чисто геометрической задачей определения таких плоскостей решетки, в которых с помощью указанных дислокаций можно создать деформацию поворота решетки, точно соответствующую тому случаю, когда обе половинки кристалла находятся в положении двойников друг относительно друга. Если краевые дислокации, образующие поверхностную дислокацию, являются дислокациями обычного типа $\langle 110 \rangle$ $\{111\}$, то в решетке типа алмаза плоскости $\{123\}$ будут плоскостями с наименьшими индексами, удовлетворяющими поставленным условиям; следующая возможная зона содержит в себе плоскости $\{345\}$.

Двойникование по плоскости $\{111\}$ также может быть объяснено подобным же образом, если граничными дислокациями считать частичные дислокации $\langle 112 \rangle$ $\{111\}$, т. е. те же самые частичные дислокации, которые упоминались выше.

В объемноцентрированных кубических решетках подобный подход приводит к полному соответствию с наблюдаемыми на опыте характеристиками двойникования. В этом случае надо рассматривать краевые дислокации, свойственные этой решетке.

Все результаты теоретических рассуждений основаны на предположении, что граница двойника является скользящей поверхностной дислокацией, построенной из дислокаций только одного типа. Теперь рассмотрим образование рядов дислокаций. Оказалось, что преимущественное

возникновение таких простых рядов может быть легко объяснено, если учесть исключительную легкость их образования. Рассмотрим, например, поведение большого числа пар краевых дислокаций противоположного знака, возникших в участке концентрации напряжений в кристалле (фиг. 187). Эти дислокации могут разделиться и выстроиться в параллельные ряды, аналогичные полосам сброса в металлах, о которых говорилось в гл. 13, § 5 [19]. Когда упомянутые ряды лежат в плоскостях $\{123\}$ и число дислокаций достаточно велико, граница двойника может образовываться в конечном счете гораздо скорее, чем полоса сброса. Вероятно, расположение дислокаций, соответствующее образованию такой границы двойника, обладает минимальной энергией, и поэтому расходящиеся дислокации стремятся располагаться в двойниковые границы.



Ф и г. 187. Два способа выстраивания групп краевых дислокаций противоположного знака.

а — дислокации образуют полосу сброса; *б* — дислокации образуют когерентную границу двойника. Последняя, по-видимому, существует лишь в ограниченных случаях при определенных ориентациях (например, в плоскостях $\{123\}$).

Образованные описанным способом двойниковые ламели очень тонки, и, хотя теперь условие для последовательного перемещения двойникующих дислокаций в соседних плоскостях скольжения менее строгое, необходим некий механизм (возможно, полюсный) для расширения двойников до макроскопического размера, так как одновременное скольжение очень большого числа дислокаций маловероятно.

§ 7. Пластическая деформация и электрические свойства германия и кремния

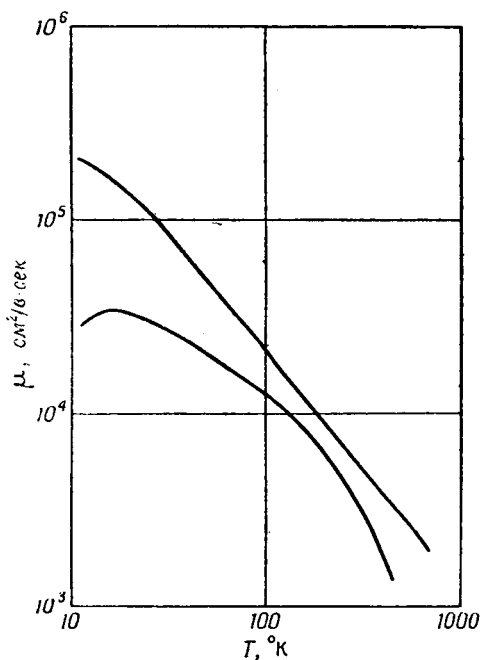
1. Электропроводность

Пластическая деформация оказывает сильное влияние на электрические свойства полупроводников (гораздо большее, чем в металлах). Это объясняется тем, что дефекты решетки влияют не только на подвижность, но и на концентрацию носителей заряда. Как и в металлах, при пластической деформации полупроводников образуется одновременно несколько различных типов дефектов решетки. Поскольку пластическая деформация неизбежно производится при высоких температурах, когда коэффициент диффузии некоторых дефектов достигает значительной величины, и поскольку результат деформации сам по себе обычно зависит от температуры, эксперименты по возврату, аналогичные описанным в гл. 15, в рассматриваемом случае не осуществимы. Разные дефекты можно различать лишь дру-

гими, гораздо менее эффективными методами, что значительно затрудняет интерпретацию результатов исследования.

Наиболее важные результаты, полученные при исследовании пластической деформации в германии и кремнии, следующие:

1. Подвижность носителей заряда (определяемая по постоянной Холла и удельному сопротивлению) уменьшается. После 10-процентной



Ф и г. 188. Зависимость уменьшения подвижности μ после деформации в л-германии от температуры (Тунт [45]).

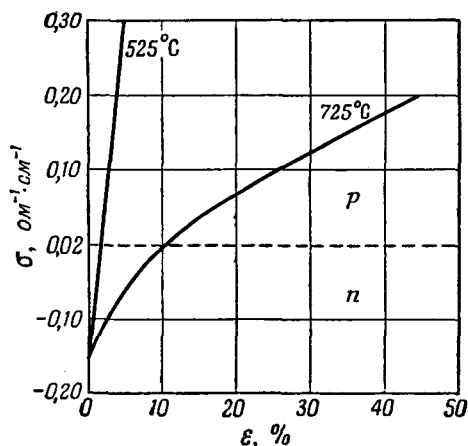
Верхняя кривая относится к недеформированному кристаллу, нижняя — к тому же самому кристаллу, но подвергнутому 10-процентной деформации.

деформации в германии и кремнии она уменьшается при комнатной температуре примерно в 2 раза, а при более низкой температуре — еще сильнее (фиг. 188). Этот эффект обусловлен *рассеянием* на возникающих дефектах.

2. Концентрация носителей заряда (определяемая по постоянной Холла) изменяется следующим образом: по мере возрастания пластической деформации концентрация электронов уменьшается, дырок — возрастает; иначе говоря, образуются *акцепторные центры*. После некоторой деформации германий *n*-типа переходит в *p*-тип (фиг. 189). Энергия активации акцепторного центра, ответственного за этот переход, достигает в германии приблизительно $0,1 \text{ эв}$, что следует из температурной зависимости постоянной Холла деформированных кристаллов.

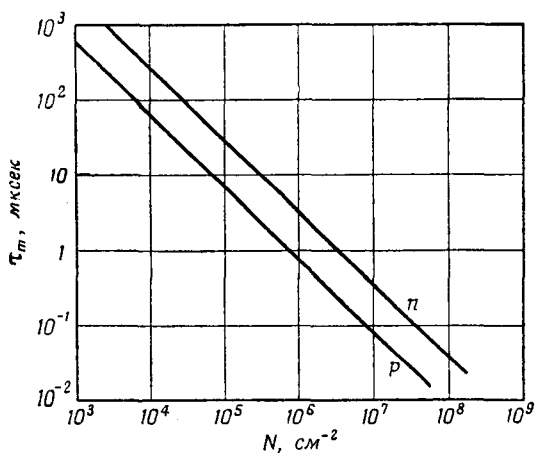
3. Время жизни неосновных носителей заряда уменьшается на несколько порядков по величине, особенно при низкой температуре (фиг. 190). По-видимому, образуются также *центры рекомбинации*. Однако разные авторы приводят совершенно различные данные об эффективности этих центров.

Последующее изложение основано на прекрасной обзорной статье Хаазена и Зегера [25]. Поскольку рассматриваемый вопрос находится в предварительной стадии разработки, законченное описание всех его аспектов пока не может быть дано (ср. [41]).



Ф и г. 189. Изменение проводимости σ n-германия после пластического сжатия (Грейнер и Эллис [23]).

Переход в p-тип происходит после деформации на несколько процентов. Пунктиром показана граница перехода.



Ф и г. 190. Влияние дислокаций на время жизни τ_m неосновных носителей заряда в германии (Хаазен и Зегер [25]).

Наблюдается обратная пропорциональная зависимость между плотностью дислокаций и временем жизни (см. наше примечание на стр. 517.—Ред.).

2. Образование акцепторов при деформации и закалке

Пирсон, Рид и Морин [35] проделали серию интересных опытов, которую продолжил Туит [45]. Эти авторы измеряли удельное сопротивление и постоянную Холла образцов германия, подвергнутых пластическому изгибу при 550°C и выше, как функции температуры. Туит также наблюдал температурные изменения постоянной Холла после отжига деформированных образцов и обнаружил, что часть акцепторных центров (с энер-

гией активации 0,1 эв), введенных в результате деформации, отжигалась за время порядка 1 час при 700° С. Однако некоторая остаточная концентрация акцепторных центров, не характеризующихся определенной энергией активации, все же сохраняется. Туит предположил, что последние связаны с дислокациями, которые в самом деле должны действовать как акцепторы (см. гл. 28); отжиг, конечно, не оказывал влияния на плотность дислокаций, о чем можно судить, пересчитав ямки травления. Однако центры, исчезающие при отжиге, вполне могли бы быть в германии вакансиями (но не межузельными атомами, поскольку они скорее должны действовать как доноры). Деформация при высоких температурах приводит только к появлению акцепторов дислокационного типа и не приводит к конверсии, что подтверждается опытами Пирсона и др.

С точки зрения проверки гипотезы Туита представляют интерес электрические свойства закаленных кристаллов германия. Лито [28] детально рассмотрел этот вопрос. Закалка также приводит к образованию акцепторных центров, и по зависимости их концентрации от температуры закалки можно найти энергию образования этих центров. Она оказалась равной приблизительно 2 эв. Возможно, что дефекты, образующиеся при закалке, являются вакансиями. Если предположить, что самодиффузия, которая характеризуется в германии энергией активации ~3 эв, описывается вакансионным механизмом, то энергия миграции вакансий будет порядка 1 эв. Иначе говоря, частота перескоков вакансий дается выражением

$$\nu \approx \nu_0 e^{-\frac{1 \text{ (эв)}}{kT}}. \quad (30.18)$$

Лито обнаружил, что точечные дефекты, вносимые закалкой, отжигаются в течение нескольких минут при температуре 350° С, в то время как теоретическая частота перескоков простых вакансий при этой температуре достигает 10^5 сек^{-1} . Следовательно, каждый дефект должен совершать 10^7 перескоков, прежде чем он будет поглощен, например, дислокацией.

Наблюдаемые времена отжига, которые необходимы для удаления акцепторов, возникающих при *пластической деформации*, гораздо больше, например порядка $10^3 - 10^4 \text{ сек}$ при 700° С. Это время соответствует 10^{11} перескокам вакансий. Таким образом, мы приходим к странному выводу о том, что «вакансии» в пластически деформированных кристаллах, где, по-видимому, существует большое число эффективных ловушек, должны проходить большие расстояния (около 10^{-2} см) до места поглощения, чем вакансии в гораздо менее разупорядоченных закаленных кристаллах (около 10^{-4} см). Единственное возможное объяснение этого противоречия состоит в предположении, что дефекты, вносимые при деформации, отличаются по своей природе от возникающих при закалке. По этой причине гипотеза Туита была заменена (одновременно в работах [25] и [36]) следующей: при деформации образуются главным образом *двойные* вакансии (дивакансии или вакантные пары), в то время как после закалки образуются *единичные* вакансии. Пары вакансий должны диффундировать гораздо медленнее, чем одиночные вакансии (т. е. картина прямо противоположная той, которая наблюдается в плотно упакованных металлах; см. гл. 15). Этого и следует, конечно, ожидать с теоретической точки зрения, так как среди ближайших соседей любого атома в решетке алмаза нет таких, которые были бы сами ближайшими соседями один у другого. Таким образом, при миграции двойная вакансия должна совершать очень сложные «извивающиеся» движения.

Кроме того, следует предположить, что энергия образования пары вакансий велика по сравнению с энергией образования единичной вакансии (разница порядка 1 эв). В противном случае при тепловом равновесии и высоких температурах, а следовательно, как перед закалкой, так и после нее в образце имелось бы много двойных вакансий. В самом деле, после закалки часть имеющихся акцепторов не отжигается при 350° С. Это может быть обусловлено как тем, что значительную часть дефектов составляют двойные вакансии [29], так и тем, что происходит объединение вакансий в процессе отжига при 350° С. Последний процесс, по-видимому, более вероятен, особенно если дополнительно предположить, что выигрыш в энергии, получающийся при объединении двух вакансий в пару (энергия связи), значителен (больше 1 эв). Хотя в результате пара вакансий характеризуется значительно большей энергией образования, чем одиночная вакансия, она тем не менее обладает большой энергией связи. Такая картина может наблюдаться в германии, поскольку одиночная вакансия сама по себе уже имеет большую энергию образования.

Судя по изменению различных свойств в процессе отжига и т. п., можно ожидать следующих значений энергии по порядку величины (с точностью до $1/4$ эв) (см. также § 8 и следующую главу):

Одиночная вакансия: энергия образования 2 эв,
энергия миграции 1 эв,
акцепторный уровень 0,02 эв над валентной зоной.

Двойная вакансия: энергия образования $2\frac{3}{4}$ эв,
энергия связи $1\frac{1}{4}$ эв,
энергия миграции $1\frac{3}{4}$ эв,
акцепторный уровень 0,1 эв над валентной зоной.

Межузельный атом: энергия образования $2\frac{1}{2}$ эв,
энергия миграции $\frac{3}{4}$ эв,
два донорных уровня 0,225 и 0,55 эв над валентной зоной.

Причина того, что при пластической деформации преимущественно образуются двойные вакансии, связана с типичной «двухслойной структурой» решетки алмаза. Для образования ступеньки на краевой дислокации с плоскостью скольжения {111} лишняя полуплоскость должна сдвинуться вверх (или вниз) именно на те два атомных слоя, которые составляют двойной слой в плоскости {111}. Аналогично механизму, описанному в гл. 2, § 5, при неконсервативном движении этой ступеньки она будет оставлять на своем пути цепочку дефектов. Однако каждый дефект в этом случае будет состоять из двух вакансий или двух межузельных атомов по одному на каждый подслой двойного слоя.

Можно также представить себе ступеньки, соответствующие перебросу оси дислокации лишь на одну компоненту слоя. Ситуацию во всех отношениях можно сравнить с возникающей при «перестройке за счет диффузии» дислокации (см. фиг. 171). Такая «полуступенька» характеризуется очень маленькой подвижностью не только при неконсервативном движении вместе с материнской дислокацией, но и при консерва-

тивном движении, происходящем в основном *вдоль* материнской дислокации. Поэтому подвижность дислокации с полуступеньками заметно уменьшается, ибо ступеньки не могут двигаться без одновременной диффузии дефектов. По-видимому, такие дислокации либо в малой степени, либо совсем не участвуют в процессе скольжения. И наоборот, поскольку во время скольжения активны лишь дислокации с полными ступеньками, то вместо единичных дефектов образуются *пары* вакансий и *пары* межузельных атомов.

На процесс теплового образования дефектов на стационарных ступеньках и поглощения дефектов дислокациями особая геометрия дислокации оказывает, по-видимому, очень малое влияние.

В § 8 будет продолжено обсуждение акцепторного действия вакансий и вакансионных пар.

В гл. 28 мы уже встречались с теорией Рида статистики заполнения электронами свободных связей вдоль линии дислокации. Этот вопрос можно исследовать экспериментально, измеряя постоянную Холла и удельное сопротивление материалов, деформируемых при высоких температурах, или материалов, хорошо отожженных после деформации, с тем чтобы они содержали в виде дефектов лишь дислокации. Кроме того, следует использовать германий *n*-типа, поскольку только в нем можно ожидать влияния дислокаций на концентрацию носителей заряда (при низкой температуре). Пирсон и др. [35] экспериментально подтвердили, что дислокации на самом деле действуют как акцепторы. Обусловленный дислокациями акцепторный уровень в изогнутых кристаллах германия *n*-типа лежит приблизительно на 0,2 эв ниже зоны проводимости. Никакой донорной активности за счет дислокаций не наблюдалось.

Было отмечено, что границы зерен, которые являются скоплениями большого числа дислокаций, имеют очень большую акцепторную активность; образцы из поликристаллического *n*-германия обнаруживают локальную дырочную проводимость вблизи некоторых границ зерен. При низких температурах эти границы ведут себя как омические проводники независимо от наличия примесей [39]. Отметим, что многие вопросы еще не совсем ясны. Когерентная двойниковая граница не состоит из дислокаций и соответственно обнаруживает нормальное поведение. Бардсли [1] дал обзор влияния границы зерен на электрические свойства полупроводников.

3. Рассеяние на дефектах решетки

Рассеяние электронов и дырок точечными дефектами решетки алмаза, по-видимому, играет меньшую роль, чем в металлах, вследствие малой эффективной массы носителей заряда. Кроме того, здесь имеет значение лишь деформация решетки, электростатические же эффекты первого порядка при средних температурах отсутствуют. Этого нельзя сказать о дислокациях, поскольку их акцепторная активность велика. Влияние деформации решетки около дислокаций на рассеяние носителей заряда относительно мало. Оно было вычислено в первом приближении для краевой дислокации, когда учитывались лишь деформации растяжения и сжатия [14]. Эти деформации дают следующий вклад в удельное сопротивление:

$$\Delta \rho = \frac{3\pi}{32} \left(\frac{1-2\nu}{1-\nu} \right)^2 \frac{E_1 b^2 N m^*}{\hbar k T n e^2} . \quad (30.19)$$

Здесь E_1 — так называемая константа деформационного потенциала, связывающая сдвиг зоны и расширение в теории деформационного потенциала

Бардина—Шокли (см. гл. 28); ν — коэффициент Пуассона, N и b — соответственно плотность и вектор Бюргерса дислокаций; m^* , n и e — эффективная масса, число и заряд носителей заряда соответственно. Только при температуре жидкого водорода или еще более низких температурах рассеяние носителей на дислокациях в деформированном германии становится сравнимым с рассеянием на тепловых колебаниях решетки. С другой стороны, оно пренебрежимо мало по сравнению с рассеянием на примесях.

Однако при низких температурах дислокация в n -германии имеет линейный заряд. Как уже было показано в гл. 28, § 2, это приводит к образованию вокруг дислокации в значительной степени непроницаемой цилиндрической области пространственного заряда, что в свою очередь вызывает заметное рассеяние носителей, пропорциональное в первом приближении доле объема материала, занятого такими заряженными цилиндрами. Наиболее интересной характеристикой упомянутого рассеяния является его резко выраженная зависимость от ориентации.

Экспериментальных работ, посвященных изучению рассеяния электронов и дырок на дефектах в германии и кремнии, очень мало. Гораздо больше внимания в силу практического значения уделялось исследованию влияния дефектов на *время жизни* неосновных носителей заряда.

4. Дислокации и время жизни

В настоящее время еще точно не известно, все ли физические точечные дефекты действуют как центры рекомбинации. Во всех экспериментах такого рода (за исключением одного, описанного в § 8) одновременно с точечными дефектами всегда присутствовали дислокации в количестве, вполне достаточном для маскировки возможного действия точечных дефектов.

Химические примеси, такие, как медь в германии, часто действуют как эффективные центры рекомбинации. Однако обсуждение этого вопроса выходит за рамки настоящей книги. Дислокации в значительной мере влияют на время жизни неосновных носителей заряда [32, 47, 30]. Установлено, что в германии время жизни неосновных носителей заряда обратно пропорционально плотности дислокаций

$$\tau_m \sim N^{-1}. \quad (30.20)$$

Эта обратная пропорциональность наблюдается как в деформированных, так и в недеформированных кристаллах; коэффициент пропорциональности зависит от типа проводимости, а следовательно, и от природы неосновных носителей заряда и температуры. Если выражать τ_m в сек, N — в см^{-2} , то коэффициент пропорциональности будет порядка единицы (около двух в n -германии и около 0,7 в p -германии при комнатной температуре)¹⁾.

На фиг. 190 приведены усредненные результаты, полученные различными экспериментаторами, однако не учтены данные Керпа с сотр. [27], поскольку они получили для времени жизни в 100 раз большие величины (n -германий). Керц с сотр. определяли плотность дислокаций методом дифракции рентгеновских лучей, в то время как остальные — по подсчету ямок травления.

¹⁾ По последним данным, утверждение о том, что время жизни τ_m неосновных носителей заряда монотонно падает с ростом плотности дислокаций, неверно [51*]. В действительности максимум времени жизни неосновных носителей заряда наблюдается при плотности дислокаций $\sim 10^3 \text{ см}^{-2}$. Объясняется это эффектом взаимодействия дислокаций с примесями. — *Прим. ред.*

Малоугольные границы также способствуют рекомбинации в германии. Это и не удивительно, так как границы состоят из рядов дислокаций. Плотность дислокаций в простой наклонной границе может быть точно определена по углу разориентации, после чего можно подсчитать эффективное сечение захвата для одной дислокации. Мак-Келви [30] нашел, что это сечение равно $25 \text{ \AA}^2$ в *p*-германии и $4 \text{ \AA}^2$ в *n*-германии. Поскольку тепловые скорости неосновных носителей заряда известны, теперь появилась возможность теоретической проверки значения упомянутого выше коэффициента пропорциональности; в пределах 10% было получено количественное согласие. Хасигути и Мацуура [26] также получили эту величину, но при измерениях *вдоль* стенки дислокации обнаружили очень *большое* время жизни. Этот эффект интерпретируется как результат образования тонкого *p*-слоя *вдоль* границы в *n*-германии (см. предыдущую главу). Различие между *n*- и *p*-германием обусловлено наличием заряда на дислокациях в первом материале в противоположность нейтральности дислокаций во втором. В *n*-германии область объемного заряда вокруг линии дислокации, отталкивающего дырки, но притягивающего электроны, уменьшает эффективность рекомбинации. Моррисон [31], основываясь на модели Рида, попытался вычислить эффективное время жизни для проникновения электронов через барьер и захвата дырок. Для второго процесса эффективное время жизни оказалось очень большим.

Время жизни электрона в *p*-германии сильно зависит от температуры (приблизительно пропорционально $T^{5/2}$). В настоящее время такую зависимость объяснить нельзя, поскольку модель Рида не дает сильного изменения степени заполнения электронами свободных связей на дислокациях с температурой.

§ 8. Облучение и закалка материалов со структурой алмаза

Физические и механические свойства германия и кремния, подвергнутых облучению нейтронами, дейтронами, γ -лучами, α -частицами и электронами, изучались многими авторами, однако полученные результаты пока еще полностью теоретически не объяснены. Установлено, что электрические свойства германия при облучении значительно изменяются: вводятся как доноры, так и акцепторы. При комнатной температуре остаются только акцепторы и в соответствии с этим в *n*-германии проводимость уменьшается и он, наконец, превращается в *p*-германий. Ларк-Горовиц и Фань [15, 16] считают, что дефекты Френкеля, которые образуются при облучении, влияют следующим образом: вакансии действуют как акцепторы, межузельные атомы — как доноры. Последние, вероятно, диффундируют легче и отжигаются уже при температуре ниже комнатной, в результате остаются исключительно вакансионные акцепторы. Отметим, однако, некоторые трудности, возникающие при объяснении: было обнаружено *два* акцепторных уровня [12], один мелкий, расположенный на несколько сотых электронвольта выше края валентной зоны, а другой выше на 0,1 эв. На вопрос, сколько акцепторных уровней должно быть приписано вакансиям, пока удовлетворительного ответа не получено. В следующей главе мы убедимся, что существует веское доказательство наличия только одного акцепторного уровня на вакансию. Довод в защиту двух акцепторных уровней был основан на сравнении наблюдаемого числа созданных акцеп-

торных уровней и теоретической концентрации дефектов по Френкелю, образованных в результате облучения [42]. Надежность самой теории смещения (с двукратной погрешностью) вызывает сомнение (см. гл. 14 и 15). Отсюда вытекает, что либо наблюдения Клиленда и др. должны быть интерпретированы посредством вакансий с двумя уровнями, либо при облучении образуются два типа дефектов (возможно, вакансионных пар). В этом отношении интересно отметить, что в кремнии и германии, подвергнутых облучению в реакторе, после их обработки обычным травителем для выявления дислокаций наблюдается своеобразная поверхностная сетка с шириной ячейки от 0,1 до 0,5 μ [10]. При нагревании она отжигается; энергия активации этого процесса оказалась порядка 1,6 эв (ее можно сравнить с приведенными ниже значениями Флетчера и др.). Причина упомянутого явления неизвестна, весьма вероятно, что оно связано с существованием дефектов других типов.

Кинетика «отжига измененной проводимости» облученного электроном *n*-германия тоже обнаруживает аномальный ход [18]. Как было обнаружено, процесс возврата в интервале между комнатной температурой и 300° С очень сложен. Косвенным путем для этого процесса можно получить энергию активации 1,7—1,8 эв. В указанной области температур действуют по крайней мере два механизма отжига: один при температуре ниже 150° С, а второй — выше 250° С. Интересно было бы связать эти два механизма с миграцией соответственно межузельных атомов и вакансий. Из экспериментов Лито по возврату, о которых мы упоминаем ниже, для энергии активации миграции вакансий получается величина, гораздо меньшая 1,7 эв. Это расхождение, по-видимому, может быть устранено, если отбросить последнюю величину ввиду сложного характера кинетики процесса возврата.

Более прямые доказательства миграции точечных дефектов можно получить при исследовании отжига *тепловых акцепторов*, возникающих при *закалке*. Мы уже упоминали о наблюдениях Логана [29] и их обсуждение Лито [28]. В германии, быстро закаленном от высокой температуры, возникает от 10^{14} до 10^{15} акцепторов с энергией образования $\sim 2,0$ эв. Большинство указанных тепловых акцепторов отжигается с энергией активации 0,96 эв, хотя часть из них может быть удалена лишь при нагревании до температуры, превышающей 600° С. Энергия активации для удаления таких центров равна 1,7 эв. В § 7, п. 2 показано, что вакансии легко мигрируют, в то время как *двойные вакансии* перемещаются с трудом.

Лито рассмотрел также вероятность ассоциации вакансий. Он установил, что две вакансии до объединения в пару должны взаимно *отталкиваться*. Высота барьера отталкивания должна быть 0,7 эв, в то время как общая энергия образования двойных вакансий будет *меньше*, чем одной вакансии, а именно только 1,1 эв. В свете выводов § 7, п. 2 такое заключение вряд ли можно признать правдоподобным. Относительно глубины акцепторного уровня (или уровней), возникающих при закалке, известно лишь то, что в нижней половине запрещенной зоны существует не более одного уровня.

Некоторые новые данные об акцепторной активности вакансий в германии могут быть получены косвенным путем из наблюдений диффузии различных примесных элементов, таких, как медь и никель, сквозь германий. Этот вопрос будет рассмотрен в следующей главе.

Бемский [2] исследовал влияние закалки на время жизни τ_m неосновных носителей заряда в кремнии. Предположив, что $1/\tau_m$ пропорционально концентрации возможных введенных закалкой центров рекомбинации,

он нашел, что центры, получающиеся после закалки от температуры выше 400°C , должны иметь энергию образования около $0,6\text{ эв}$. Время жизни может быть восстановлено отжигом закаленных образцов в области между 200 и 400°C ; энергия активации для отжига приблизительно равна $0,8\text{ эв}$, а число перескоков, совершаемых центрами (в предположении, что они имеют атомные размеры), равно 10^8 . Поскольку кремний, использующийся в опытах, содержал, вероятно, по меньшей мере 10^4 дислокаций на 1 см^2 , то захват, по-видимому, происходил на дислокациях. Однако таким способом отжигается лишь часть центров рекомбинации. Имея в виду данные по германию, кажется естественным отождествить эти центры с вакансиями. Исследовался также подвергнутый бомбардировке электронами кремний [3]; здесь восстановление времени жизни характеризуется энергией активации $1,3\text{ эв}$ в кристаллах как n -, так и p -типа. Кинетика отжига также имеет сложный характер.

Таким образом, между возвратом закаленного и облученного кремния и германия существуют характерные, но сходные различия, природа которых пока еще не ясна.

Опубликовано много других данных о свойствах германия и кремния, которые облучались нейтронами, электронами и γ -лучами. Поскольку результаты, полученные различными авторами, отличаются друг от друга как по величине, так и по интерпретации, обсуждать их здесь, по-видимому, преждевременно.

ДИФФУЗИЯ ДЕФЕКТОВ И ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В ГЕРМАНИИ И КРЕМНИИ¹⁾

§ 1. Диффузия в германии и кремнии

Из опытов по самодиффузии установлено, что энергия активации этого процесса в германии составляет 2,96 эв. Такое значение сравнимо с величиной энергии активации диффузии большинства примесных атомов замещения в германии, например железа и многих других металлов, а также мышьяка и других элементов, которая равна 2—3 эв. Если считать, что диффузия атомов замещения происходит путем перемещения вакансий, и учесть, что величина энергии миграции последних, приведенная в предыдущей главе, равна 1 эв, то энергия образования вакансии будет порядка 2 эв. Это значение совпадает с величиной, равной 2,0 эв, полученной Логаном [11] из опытов, с закалкой (см. гл. 30).

Методика изучения диффузии примесных атомов в германии относительно проста. Атомы примесей в германии вызывают появление акцепторных или донорных уровней. Поэтому за изменением концентрации примесных атомов можно следить путем локальных измерений (например, путем зондирования образца точечными контактами) проводимости, эффекта Холла, термо-э. д. с. или какой-либо другой величины.

Такие методы измерения не пригодны, если атомы примеси в электрическом отношении *неактивны*. К таким примесям относятся водород, кислород, азот, углерод, а также атомы кремния в германии и, наоборот, атомы германия в кремнии. Если нет никаких подходящих радиоактивных изотопов, то прямое определение растворимости и коэффициента диффузии фактически невозможно. Поэтому надежных данных о диффузии *таких* атомов в настоящее время очень мало. Энергия активации диффузии электрически неактивных атомов, вероятно, несколько меньше, чем для электрически активных примесей, и лежит для примесных атомов в германии между 1 и 2,5 эв. Водород диффундирует, по-видимому, уже при энергии $\sim 0,5$ эв.

Совершенно другая картина наблюдается для диффузии атомов *меди*, *никеля* или *лития* в германии и кремнии [5]. Обнаружено, что атомы этих металлов перемещаются в решетке с исключительно большой скоростью, по крайней мере когда решетка содержит достаточное число дислокаций. В связи с этим ван дер Масен и Бренкман предположили [12], что перемещенные примеси при их малой концентрации мигрируют по *межузлиям*. Однако, поскольку примеси меди и никеля в германии образуют *акцепторные* уровни, приходится считать, что их ионы могут также замещать узлы решетки; в этом случае они малоподвижны (см. гл. 27). Этот вывод

¹⁾ См. по этому поводу монографию Б. И. Болтакса [21*]. —Прим. ред.

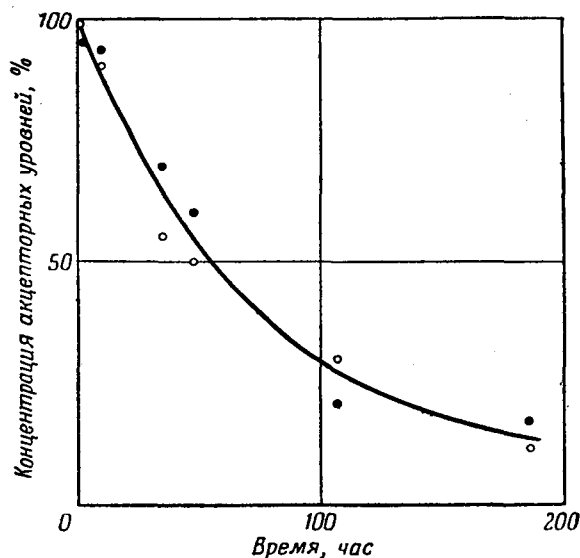
подтвердили следующие наблюдения. Растворенные атомы меди образуют три акцепторных уровня. Два из них расположены выше валентной зоны на 0,04 и 0,32 эв, а третий на 0,26 эв ниже зоны проводимости. Никель дает два акцепторных уровня — один на расстоянии 0,30 эв от зоны проводимости и второй выше валентной зоны на 0,23 эв. Для объяснения проще всего предположить, что за счет ионизации в решетке германия образуются ионы Cu^{3+} и Ni^{2+} . (Приписать эти уровни комплексам атомов нельзя, так как растворимость очень мала: меньше $10^{-4}\%$.) Кроме того, атомы меди и никеля представляют собой очень эффективные центры рекомбинации. Если бы атомы меди и никеля находились в межузлиях, то они не являлись бы сильными акцепторами. Очевидно, в равновесном состоянии большинство этих атомов является атомами замещения, но время от времени они переходят в межузлия, что и объясняет их большую подвижность. Иными словами, в решетках германия и кремния с растворенными атомами меди или никеля существует *химическое равновесие* между атомами внедрения (межузельными атомами) и атомами замещения. Следует обратить внимание на то, что в бездислокационных материалах коэффициент диффузии очень мал [4]. В следующем параграфе мы рассмотрим вопрос о существенном влиянии дислокаций на концентрацию дефектов¹⁾.

§ 2. Выпадение меди и никеля в германии

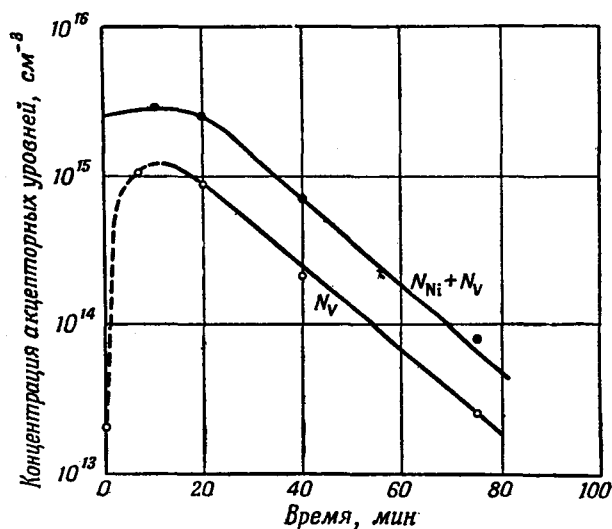
Интересные дополнительные сведения о диффузии Cu и Ni в германии получены при исследовании *выпадения* этих металлов из пересыщенных твердых растворов.

Растворимость меди и никеля в германии имеет максимум при температуре около 850° С. В процессе закалки образцов от температуры, несколько меньшей 850° С, образуются пересыщенные растворы меди и никеля в германии. Отжиг закаленных образцов позволяет изучить кинетику распада таких твердых растворов. Указанные исследования были выполнены Туитом [20] и независимо от него Пеннингом [14]. Выпадение лития в германии изучали Морин и Рейсс [13]. За выпадением меди и никеля легко следить по плотности носителей заряда, например путем измерения температурной зависимости постоянной Холла. Установлено, что концентрация невышедших атомов меди, т. е. акцепторных центров, убывает экспоненциально со временем отжига (фиг. 191). Постоянная времени в экспоненте при 500° С равна приблизительно 100 час; в случае увеличения температуры она резко падает. Подобный же экспоненциальный спад концентрации акцепторов наблюдается и при выпадении никеля. Однако из наблюдений Пеннинга следует, что исчезновение акцепторных уровней никеля, лежащих ниже зоны проводимости на 0,23 эв, сопровождается возникновением новых акцепторных уровней, которые отстоят от дна зоны проводимости меньше чем на 0,06 эв. Число их таково, что *полная* концентрация акцепторов в начальный период отжига почти не зависит от времени отжига (фиг. 192). При дальнейшем увеличении времени отжига концентрация этих неизвестных акцепторов уменьшается с той же самой постоянной времени, что и плотность акцепторных уровней никеля. Для объяснения Пеннинг предположил, что новые акцепторные уровни возникают за счет именно тех *вакансий*, которые образуются при переходе атомов никеля из узлов решетки в межузлия (только в качестве межузель-

¹⁾ Отметим теоретическую работу [22*] по диффузии в решетке алмаза.—
Прим. ред.



Ф и г. 191. Уменьшение плотности акцепторных уровней в двух образцах германия (залитые и светлые кружки) со временем отжига при температуре 500°C (Туйт [20]). Начальная концентрация акцепторных уровней атомов меди равна 10^{15} см^{-3} . Плотность дислокаций в обоих случаях была около 10^4 см^{-2} . Сплошная кривая соответствует экспоненциальному уменьшению плотности; постоянная времени в экспоненте равна 95 час.



Ф и г. 192. Изменение плотности акцепторных уровней атомов никеля N_{Ni} и акцепторных уровней вакансий N_{V} во время отжига образца германия, насыщенного никелем, при температуре 500°C (Пеннинг [14]).

ных атомов они могут диффундировать к центрам распада с большой скоростью). Предполагается, что в межузлии атом никеля не образует ни донорных, ни акцепторных уровней, каждая же вакансия дает один акцепторный уровень.

Как кажется на первый взгляд, с физической точки зрения следовало бы скорее предположить, что вакансия имеет два акцепторных уровня, а атом никеля в межузлии — один донорный уровень. Однако в дальнейшем будет показано, что это предположение приводит к маловероятным и ненаблюдавшимся следствиям.

Чтобы описать явление количественно, следует подробно рассмотреть условие равновесия между ионами никеля в межузлиях, вакансиями и ионами никеля в узлах решетки. Условие химического равновесия в этом случае имеет вид

$$N_s \rightleftharpoons N_i + V, \quad (31.1)$$

где N_s обозначает ионы никеля типа замещения, N_i — ионы никеля типа внедрения и V — вакансии. Во время первой стадии отжига устанавливается квазиравновесное состояние

$$\frac{[N_s]}{[N_i][V]} = \text{const.} \quad (31.2)$$

Здесь концентрации различных дефектов сами по себе не обязаны быть термодинамически равновесными, обычно они значительно больше равновесного значения. При дальнейшем отжиге происходят одновременно следующие процессы:

а) Переход атомов никеля из узлов решетки в межузлия с одновременным образованием вакансий. Скорость такой реакции определяется уравнением

$$\frac{d[N_s]}{dt} = -k_1[N_s] + k_2[N_i][V], \quad (31.3)$$

из которого непосредственно вытекает выражение (31.2) (при равновесии).

б) Аннигиляция вакансий за счет поглощения их дислокациями или при захвате межузельным атомом никеля. Скорость уменьшения концентрации вакансий определяется выражением

$$\frac{d[V]}{dt} = k_1[N_\bullet] - k_2[N_i][V] - G[V]. \quad (31.4)$$

Предполагается, что скорость исчезновения вакансий на дислокациях пропорциональна $[V]$. Тогда коэффициент пропорциональности G содержит плотность дислокаций в первой степени. Это предположение выполняется, когда $[V] \gg [V_0]$ — равновесной концентрации вакансий при данной температуре отжига. Третье уравнение выводится при предположении, что атомы никеля в межузлиях диффундируют к местам выпадения новой фазы настолько быстро (по сравнению со всем процессом отжига), что их концентрация $[N_i]$ всегда равна равновесной концентрации (концентрации, соответствующей растворимости атомов типа внедрения) при данной температуре отжига. (Уже ранее подразумевалось, что атомы никеля типа замещения вообще не диффундируют.) Тогда

$$[N_i] = [N_{i0}]. \quad (31.5)$$

Если при $t=0$ $N=[N_s]$, то решение уравнений (31.3) — (31.5) имеет

вид ($\alpha_2 > \alpha_1$)

$$\begin{aligned} [V] &= \frac{Nk_1}{\alpha_2 - \alpha_1} \{e^{-\alpha_1 t} - e^{-\alpha_2 t}\}; \\ [N_s] + [V] &= \frac{N}{\alpha_2 - \alpha_1} \{\alpha_2 e^{-\alpha_1 t} - \alpha_1 e^{-\alpha_2 t}\}, \end{aligned} \quad (31.6)$$

где α_1, α_2 — корни уравнения

$$\alpha^2 - \{k_1 + k_2[N_{i0}] + G\}\alpha + k_1 G = 0. \quad (31.7)$$

α_1 определяет скорость распада, α_2 — значительно большую скорость перераспределения атомов Ni по узлам и межузлиям, G описывает скорость аннигиляции вакансий на дислокациях, причем величина этого коэффициента лежит между значениями α_1 и α_2 . Из (31.6) видно, что при малых значениях времени отжига t сумма $[N_s] + [V]$ в первом приближении действительно не зависит от времени и *полное* число акцепторных уровней тогда остается постоянным (см. фиг. 192). Только при $t > 1/\alpha_2$ это число начинает уменьшаться. Изменение плотности акцепторных уровней вакансий со временем, как видно из нижней кривой фигуры 192, хорошо описывается величиной $[V]$ формулы (31.6).

При $\alpha_2 \gg \alpha_1$ (что действительно выполняется в данном случае) имеем

$$\alpha_2 = k_1(1 + K), \quad (31.8)$$

$$\alpha_1 = \frac{G}{1 + K},$$

где

$$K = \frac{[N_s]}{[V]} = \frac{k_2}{k_1} [N_i] = \frac{k_2}{k_1} [N_{i0}] = \frac{[N_{s0}]}{[V_0]} \quad (31.9)$$

и K — отношение определенных равновесных концентраций и, следовательно, постоянно при данной температуре. Скорость распада α_1 полностью определяется этой постоянной равновесия K и структурно-чувствительной постоянной аннигиляции вакансий G .

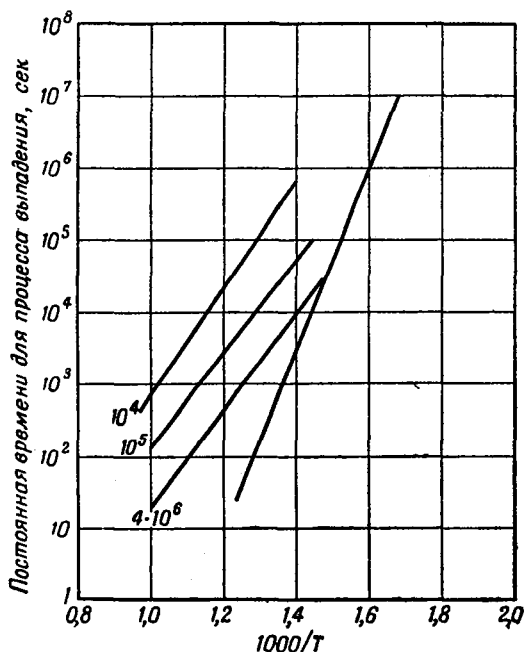
Проведенное выше рассмотрение одинаково справедливо как для меди, так и для никеля. Однако в первом случае интерпретировать результаты наблюдений труднее, поскольку ионы самой меди уже имеют второй неглубокий акцепторный уровень, лежащий приблизительно на той же глубине, что и уровень, связанный с вакансией. Когда одновременно имеется и медь и никель, скорости их выпадения уменьшаются. Это связано с тем, что постоянная K становится равной

$$K = K_{Cu} + K_{Ni} \quad (31.10)$$

и α_1 соответственно уменьшается. Впервые такое уменьшение скорости и некоторые другие аналогичные явления, вызванные взаимодействием атомов Ni и Cu, были предсказаны Винком и подтверждены Пеннингом [14]. Очевидно, величина K_{Cu} должна быть значительно больше (порядка 10), чем K_{Ni} (около 3), так что влияние никеля на германий, насыщенный медью, гораздо меньше, чем влияние меди на германий, насыщенный никелем.

Во время выпадения никеля из пересыщенного твердого раствора концентрация вакансий много больше равновесной. Поэтому концентрация меди в твердом растворе может быть намного больше чем в чистом германии. Подробное обсуждение этих интересных явлений можно найти в работе [14].

Особый интерес представляет чувствительность распада к тонкой структуре материала. Тунт [20] установил, что температурный коэффициент скорости выпадения меди в германии при повышенной температуре отжига меньше, чем при низких температурах (фиг. 193). Переход от одного значения этого коэффициента к другому происходит не плавно, а скачком;



Ф и г. 193. Зависимость постоянной времени для выпадения меди в германии от обратной абсолютной температуры (Тунт [20]).

Разные кривые относятся к образцам с различной плотностью дислокаций (на диаграмме показаны только грубо усредненные значения). При высоких температурах скорость выпадения изменяется медленнее и зависит от плотности дислокаций.

энергия активации для низких температур равна 2,7 эв, для высоких — только 1,3 эв. Температура перехода понижается, когда плотность дислокаций в материале уменьшается. С другой стороны, при уменьшении плотности дислокаций снижается скорость выпадения при высокой температуре; установлено, что обе эти величины пропорциональны друг другу. Последний результат вытекает непосредственно из формулы Пеннинга (31.8), если предположить, что G пропорциональна плотности дислокаций N_d , ибо в этом случае α_1 также пропорциональна N_d .

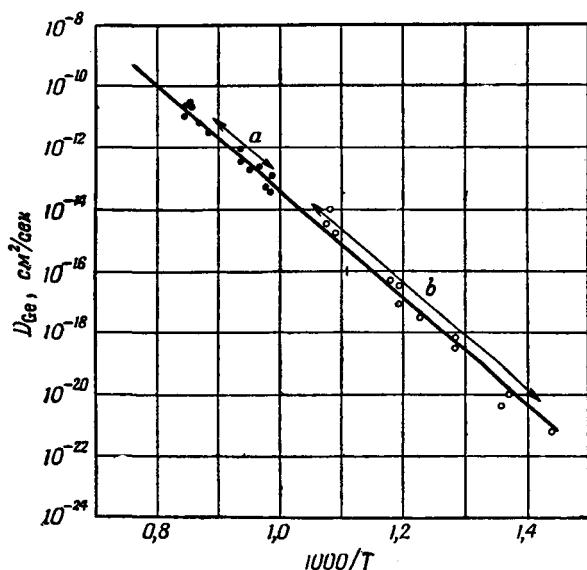
При низких температурах перераспределение ионов меди (или никеля) по узлам и межузлиям происходит медленнее, чем аннигиляция вакансий на дислокациях. Тем не менее если плотность дислокаций достаточно высока, то скорость последнего процесса все же определяет скорость распада, но когда плотность дислокаций уменьшается, скорость выпадения в конце концов определяется только константой K и уже не зависит от плотности дислокаций. Этим объясняется разрыв в температурной зависимости скорости выпадения.

Скорость выпадения при большой плотности дислокаций равна $\alpha_1 = G/(1+K)$, по этой причине в случае меди, когда K приблизительно

равно 10, с хорошим приближением можно написать $G/K = G[V_0]/[N_{s0}]$. Очевидно, что G должно зависеть от коэффициента диффузии вакансий D_V и плотности дислокаций следующим образом:

$$G = \text{const} \cdot N_d D_V. \quad (31.11)$$

Величина численной постоянной получается из решения соответствующего диффузионного уравнения для взаимодействия между вакансиями и дислокациями. Следовательно, в этом случае скорость выпадения α_1 прямо пропорциональна произведению $D_V[V_0]$, т. е. коэффициенту *самодиффузии*. Таким образом, из зависимости скорости выпадения меди в германии от плотности дислокаций, которую наблюдал Туит, можно найти величину коэффициента самодиффузии при относительно низких



Ф и г. 194. Значения коэффициента самодиффузии, полученные Туитом из измерений скорости выпадения меди в германии (b) и найденные Лито путем непосредственного наблюдения самодиффузии (a) (Пеннинг [15]).

Обе группы данных укладываются очень хорошо на одну прямую с энергией активации 2,96 эв.

температурах, когда нельзя использовать обычные методы измерения диффузии¹⁾. (Причина кажущегося парадокса заключается в том, что во время распада устанавливается относительно устойчивое квазиравновесное состояние с сильно повышенной концентрацией вакансий.) Эти результаты можно сравнить с результатами измерения самодиффузии при высоких температурах, которые были, например, получены Лито и др. [10]. Упомянутые данные прекрасно согласуются друг с другом (фиг. 194) [15]. Очевидно, что таким косвенным методом можно очень точно определить энергию активации самодиффузии.

¹⁾ При низкой температуре обычно невозможно измерить диффузионным методом коэффициенты диффузии, так как процесс идет очень медленно. В рассматриваемом случае он ускорен, поскольку существуют избыточные вакансии. — *Прим. ред.*

§ 3. Диффузия и дислокации

Роль дислокаций в процессе выпадения примесей заключается главным образом во взаимодействии их с *вакансиями*, хотя, кроме того, дислокации, как упоминалось ранее, являются такими местами, где преимущественно происходит выпадение самих примесей в германии. В дальнейшем мы увидим, как эти два процесса, оказывающие влияние на распад, связаны между собой.

Дислокации очень легко *декорируются* достаточно крупными частицами меди. Это позволило Дэшу [2] наблюдать дислокации визуально при помощи инфракрасной микрофотографии. Таким методом (см. гл. 5) были получены некоторые из наиболее красивых примеров декорированных дислокационных структур (например, действующие источники Франка—Рида).

На первый взгляд большая скорость диффузии меди и никеля в германии при наличии дислокаций и очевидное преимущественное выпадение меди на дислокациях приводят к мысли о том, что атомы меди могут быстро диффундировать *вдоль* дислокационных линий («трубок»; см гл. 18).

Эта ускоренная диффузия должна преобладать над объемной даже в материалах с относительно малой¹ плотностью дислокаций. Детальное теоретическое объяснение структурной чувствительности диффузии примесей, основанное на таких предположениях, наталкивается, однако, на большие трудности, особенно когда выясняется, что для получения наблюдаемой высокой средней скорости миграции необходимо, чтобы перемещение меди вдоль дислокаций происходило со скоростью, сравнимой или большей тепловой. Для преодоления этой трудности можно только предположить, что ширина «дислокационных трубок» в десятки раз больше межатомных расстояний.

Франк и Тернбалл [3] предположили, что причину влияния дислокаций на коэффициент диффузии меди и никеля следует искать не в преимущественной миграции атомов меди вдоль дислокаций, а в легкости, с которой вакансии могут зарождаться вблизи дислокаций. Эти авторы отметили, что равновесие между примесными атомами в узлах и межузлиях, обсуждавшееся выше [формула (31.1)], будет сильно сдвинуто в сторону атомов в узлах, если имеется большой приток вакансий. Последнее условие действительно реализуется вблизи дислокаций. При отсутствии дислокаций, действующих как источники вакансий, быстрая диффузия межузельных атомов меди в германии мало влияет на полную диффузионную проницаемость решетки для атомов меди в узлах, поскольку равновесная концентрация атомов в межузлиях всюду значительно меньше равновесной концентрации атомов в узлах решетки. Переход большого количества атомов меди из межузлий в узлы решетки германия происходит только при наличии достаточного количества вакансий или в случае, когда вакансии могут возникать с достаточно большой скоростью. Пополнение межузлий атомами меди происходит всегда очень быстро, поэтому локальная равновесная концентрация атомов меди в узлах достигает больших значений. Таким образом можно объяснить выпадение меди вблизи дислокаций.

Коэффициент объемной диффузии примесей в материалах, которые содержат достаточное количество дислокаций, определяется в значительной степени отношением времен, которые атом меди проводит в узлах и в межузлиях, т. е. отношением концентраций $|N_s|$ и $|N_i|$. Снова предполагая, что коэффициент диффузии атомов в узлах решетки пренебрежимо мал по сравнению с коэффициентом диффузии атомов в межузлиях D_i ,

можно вывести следующее выражение для коэффициента полной объемной диффузии атомов меди в *несовершенном* материале:

$$D_{\text{несовersh.}} = \frac{[N_i]}{[N_s] + [N_i]} D_i. \quad (31.12)$$

Когда материал содержит достаточно много вакансий, отношение концентраций по причине, рассмотренной в § 2, можно заменить отношением равновесных концентраций (растворимостями). Из известных экспериментальных данных Франк и Тернбалл нашли, что для меди в германии при 1000°K $[N_{s0}]/[N_{i0}] \approx 100$. Тогда растворимость в межузлиях равна только $\sim 10^{-7}\%$.

Эффективный коэффициент диффузии атомов меди в узлах решетки *бездислокационного* материала находится следующим образом. Чтобы атомы меди в узлах решетки могли перемещаться, они должны «диссоциировать» на межузельные атомы меди и вакансии. Первые диффундируют очень быстро, а вторые — медленно. Поэтому эффективная скорость миграции определяется вакансиями. Эта «диссоциативная диффузия» определяется следующим эффективным коэффициентом диффузии:

$$D_{\text{дисс.}} = \frac{[V]}{[N_s] + [V]} D_V = \frac{D_{\text{самоdiff.}}}{[V] + [N]}. \quad (31.13)$$

Этот коэффициент также встречается в выражении (31.8) для α_1 предыдущего параграфа. Он намного меньше, чем $D_{\text{несовersh.}}$ формулы (31.12).

§ 4. Внутреннее трение в германии и кремнии

В заключение настоящей главы кратко обсудим некоторые особенности затухания, характерные для элементарных полупроводников. В основном вопрос о затухании механических колебаний уже рассмотрен в гл. 17.

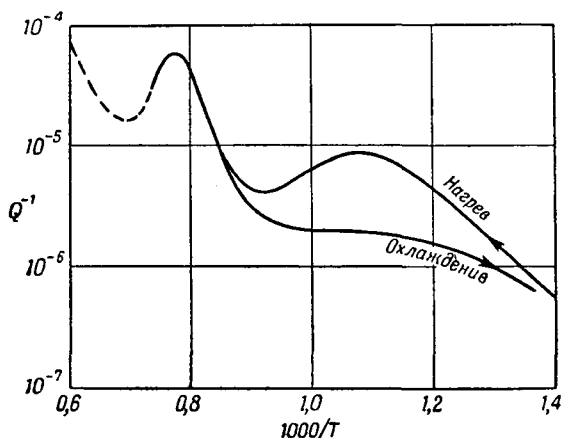
До настоящего времени большинство исследований затухания в германии и кремнии выполнялось на очень высоких частотах (~ 100 мггц), т. е. в области ультразвуковых частот. Затухание ультразвуковых волн сжатия и сдвига в длинных стержнях, обусловленное дислокациями, было изучено Гранато и Труэллом [7]. Было найдено, что затухание приблизительно пропорционально квадрату частоты. Тогда потери энергии за период, как это было показано в гл. 17, пропорциональны первой степени частоты. После диффузии меди в образец затухание уменьшается приблизительно до четверти первоначальной величины [49]. Причина заключается в выпадении меди на дислокациях. Подобные наблюдения на кремнии дали аналогичные результаты.

Согласно теории Гранато и Люкке [6], обсуждавшейся в гл. 17, рассматриваемое высокочастотное затухание следует приписать резонансу затухающих колебаний дислокационных сегментов. Из характера частотной зависимости затухания видно, что, как и следовало ожидать, в области 100 мггц частота механических колебаний близко подходит к резонансной. При низких частотах (порядка килогерц) это затухание, по-видимому, перестанет зависеть от частоты. Измерения Кесслера [8] в области частот 20 — 50 кгц действительно показали наличие такого постоянного затухания, однако уровень затухания был в 10 раз выше, чем получаемый экстраполяцией от значений при высоких частотах. Бейкер и др. [1] установили, что затухание при 111 кгц имеет такую же большую величину.

Таким образом, гипотеза о резонансной природе затухания еще нуждается в подтверждении.

Кесслер [8] подробно изучил зависимость внутреннего трения в германии от частоты, температуры и амплитуды при частотах порядка 10 кГц. Он обнаружил пик логарифмического декремента затухания при частоте 40 кГц и температуре 380° С. Температура, соответствующая пику, сдвигалась с частотой, что указывает на релаксационный механизм явления. Оказалось, что этот механизм определяется энергией активации, приблизительно равной 1,1 эв, и частотным фактором 10^{13} гц. При температурах выше 500° С затухание снова увеличивается с температурой по экспоненте независимо от частоты. Это увеличение может быть описано энергией активации, которая была указана выше.

Кесслер объяснил обнаруженный им релаксационный пик диффузией вакансий, имеющих в поле напряжений дислокаций, которая происходит под действием напряжения (разновидность эффекта Кёстера; см. гл. 17). Небольшие колебания дислокационных сегментов вызывают перераспределение вакансий в их «атмосферах» и, следовательно, рассеяние энергии. Численные значения наблюдаемой энергии активации и энергий образования и миграции вакансий, определенных другими методами, хорошо согласуются друг с другом. Однако необходимость предположения о высокой концентрации свободных вакансий в образцах германия, диффузионная проницаемость которых мала, приводит к серьезным возражениям против



Ф и г. 195. Внутреннее трение кремния при частоте 100 кГц (Соутгейт [17]).

Ярко выраженный пик при высокой температуре обусловлен, вероятно, диффузией растворенных атомов кислорода под действием напряжения. Значительно более широкий низкотемпературный максимум, который хуже воспроизводится и имеет различную высоту при нагревании и охлаждении, вызван электронным релаксационным процессом.

описанной интерпретации. Кроме того, дислокационно-вакансионный механизм трудно согласовать с отсутствием структурной чувствительности затухания. В настоящее время этот вопрос остается открытым.

Иной тип релаксации был обнаружен Соутгейтом [17] в кремнии на частоте около 100 кГц. Автор наблюдал высокий, очень узкий релаксационный пик при 1000° С и намного более широкий максимум при температуре ~650° С (фиг. 195). В германии подобные максимумы наблюдались при температурах 700 и 410° С (в том же диапазоне частот). Первый максимум имеет все характерные признаки релаксационного явления (энергия активации).

зации равна 2,55 эв), и Соутгейт объяснил его диффузией растворенных межузельных атомов кислорода под действием напряжения. Если такое объяснение правильно, то затухание можно непосредственно сравнивать с эффектом Снука, вызванным растворенными атомами углерода в α -железе. Действительно, было показано, что в кремнии, полученном из расплава в кварцевом тигле, концентрация кислорода велика. Однако априори нельзя утверждать, что атомы кислорода действительно находятся в межузлиях решетки. Теоретический анализ некоторых инфракрасных полос поглощения, связанных с кислородом¹⁾, лучше согласуется с экспериментальными данными, если предположить, что атомы кислорода преимущественно располагаются в узлах решетки. Однако оптическое поглощение изучалось только при очень низких температурах, и поэтому при более высоких температурах не исключена возможность перехода атомов кислорода из узлов решетки кремния в межузлия. Принимая во внимание наблюдаемую сильную анизотропию затухания (возбуждение колебаний вдоль направлений куба не дает связанного с кислородом затухания), модель межузельных кислородных атомов представляется приемлемой. Зегер [16] предложил другое объяснение рассматриваемого затухания. Он предположил, что под действием напряжения происходит движение двойных вакансий (которые действительно становятся подвижными в германии при температуре $\sim 700^\circ \text{C}$; см. гл. 30, § 7, п. 2). Указанный механизм также является частным случаем эффекта Снука.

Воспроизвести второй пик затухания намного труднее, чем высокотемпературный пик. Соутгейт [18] объяснил это затухание с помощью *электронного*, а не атомного механизма рассеяния, т. е. предложил новый механизм, который не встречался в металлах. Быстро изменяющееся напряжение вызывает периодические изменения расстояний между энергетическими зонами и, следовательно, периодические изменения статистического распределения носителей заряда по энергетическим уровням. Этот процесс осуществляется соответственно механизмами возбуждения и рекомбинации, и часть энергии, выделяющейся при рекомбинации, переходит в тепловую. Из анализа характеристик затухания вытекает, что величина «деформационного потенциала» в кремнии равна 1,3 эв (см. гл. 28).

¹⁾ Н а а s, неопубликованная работа.

ЛИТЕРАТУРА¹⁾

К ВВЕДЕНИЮ

1. Cottrell A. H., Dislocations and plastic flow in crystals, Oxford, 1953. (см. перевод: А. Х. Коттрелл, Дислокации и пластическое течение в кристаллах, М., 1958).
2. Dienes G. J., Vineyard G. H., Radiation effects in solids, New York, 1958 (см. перевод: Дж. Динс, Дж. Винйард, Радиационные эффекты в твердых телах, ИЛ, 1960).
3. Fisher J. C., Johnston W. G., Thomson R., Vreeland T., Mechanical properties of crystals, New York, 1956.
4. Friedel J., Les dislocations, Paris, 1956.
5. Gray T. J. a. o., The defect solid state, New York, 1957.
6. Read W. T., Dislocations in crystals, New York, 1953 (см. перевод: В. Т. Рид, Дислокации в кристаллах, М., 1957).
7. Seitz F., Advances in Physics, 1, 43 (1952).

К ГЛАВЕ 1

ОБЩИЕ РУКОВОДСТВА

1. Barrett C. S., Structure of metals, New York, 1952 (см. перевод 1-го изд.: Ч. С. Барретт, Структура металлов, М., 1948).
2. Guggenheim E. A., Thermodynamics, Amsterdam, 1955.
3. Mott N. F., Gurney R. W., Electronic processes in ionic crystals, Oxford, 1948 (см. перевод: Н. Мотт, Р. Гурни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950).
4. Mott N. F., Jones H., The theory of the properties of metals and alloys, Oxford, 1936.
5. Peierls R. E., Quantum theory of solids, Oxford, 1955 (см. перевод: Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1956).
6. Seitz F., Modern theory of solids, New York, 1940 (см. перевод: Ф. Зейц, Современная теория твердого тела, М.—Л., 1949).
7. Voigt W., Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, 1910.
8. Wilson A. H., The theory of metals, Cambridge, 1953 (см. перевод 1-го изд.: А. Вильсон, Квантовая теория металлов, М.—Л., 1941).
- 9*. Шубников А. В., Флинт Е. Е., Бокий Г. Б., Основы кристаллографии, М.—Л., 1940.
- 10*. Бонч-Бруевич В. Л., Тябликов С. В., Метод функций Грина в статистической физике, М., 1961.
- 11*. Абрикосов А. А., Методы квантовой теории поля, в печати.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

12. Born M., Festschrift Göttingen Akad. Wiss., I, Math.-Phys. Klasse 1, 1, 1951; Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Klasse 11a, No. 6, 1951.

¹⁾ Звездочкой (*) отмечены работы, добавленные редакторами перевода.—
Прим. ред.

13. Born M., Kun Huang, Dynamical theory of crystal lattices, Oxford, 1954 (см. перевод: М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958).
14. Grüneisen E., Ann. d. Phys., 26, 393 (1908).
15. Huntington W., Solid State Phys., V, 6, New York, 1958, p. 1 [см. перевод: Г. Халтингтон, УФН, 74, 301, 461 (1961)].
16. Leibfried G., Handbuch der Physik, Bd. VII, Berlin, 1955, Teil 1, S. 104.
17. Smith C. S., Solid State Phys., V, 6, New York, 1958, p. 175.
18. Sondheimer E. M., Advances in Physics, 1, 1 (1952).
- 19*. Александров К. С., Рыжова Т. В., Кристаллография, 6, 289 (1961).

К Г Л А В Е 2

1. Corbett J. M., Walker R. M., Phys. Rev., 110, 767 (1958).
2. Etzel H. W., Maurer R. J., Journ. Chem. Phys., 18, 1003 (1950).
3. Fumi F. G., Phil. Mag., 46, 1007 (1955).
4. Haven Y., Rec. Trav. chim., 69, 1471 (1950).
5. Haven Y., Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids, Bristol (The Physical Society, London), 1955.
6. Haven Y., van Santen J. H., Phil. Res. Rep., 7, 474 (1952).
7. Letaw H., Journ. Phys. Chem. Solids, 1, 100 (1956).
8. Mott N. F., Gurney R. W., Electronic processes in ionic crystals, Oxford, 1948 (см. перевод: Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950).
9. Mott N. F., Littleton M. J., Trans. Farad. Soc., 34, 485 (1938).
10. Paneth H., Phys. Rev., 80, 708 (1950).
11. Seeger A., Handbuch der Physik, Bd. VII, Berlin, 1956, Teil 1, S. 1.
12. Seitz F., Rev. Mod. Phys., 26, 7 (1954).
13. Seitz F., Koehler J. S., Bauerle W., Phys. Rev., 107, 1499 (1957).
14. Tewordt H., Phys. Rev., 109, 612 (1958).
15. Vineyard G. H., Dienes G. J., Phys. Rev., 93, 265 (1954).
- 16*. Seeger A., Mann E., Journ. Phys. Chem. Solids, 12, 326 (1960).
- 17*. Haasen P., Seeger A., Halbleiterprobleme, 4 (1959).
- 18*. Вакансии и точечные дефекты, М., 1961.
- 19*. Schüle W., Seeger A., Ramsteiner F., Schumacher D., King K., Zs. Naturforsch., 16a, 325 (1961).
- 20*. Лифшиц И. М., ЖЭТФ, 17, 1017, 1076 (1947).
- 21*. Владимирова В. И., ФТТ, 2, 157 (1960).
- 22*. Schoeck G., Tiller W. A., Phil. Mag., 4, 72 (1960).

К Г Л А В Е 3

1. Amelinckx S., Bontinck W., Dekeyser W., Seitz F., Phil. Mag., 2, 365 (1957).
2. Amelinckx S., Acta Metall., 6, 34 (1958).
3. Bilby B. A., Proc. Phys. Soc., A63, 191 (1950).
4. Billig E., Proc. Phys. Soc., A235, 37 (1956).
5. Bueren H. G. van, Phil. Res. Rep., 12, 1 (1957).
6. Bueren H. G. van, Physica (Haag), 25, 720 (1959).
7. Burgers J. M., Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 42, 293, 278 (1939).
8. Burgers J. M., Burgers W. G., in Eirich, Rheology, New York, 1956, p. 141.
9. Cottrell A. H., Phil. Mag., 43, 657 (1952).
10. Cottrell A. H., Dislocations in crystals, Oxford, 1953 (см. перевод: А. Х. Коттрелл, Дислокации и пластическое течение в кристаллах, М., 1958).

11. Cottrell A. H., Bilby B. A., Proc. Phys. Soc., **A62**, 49 (1949).
12. Crussard C., Métaux et Corrosion, **25**, 203 (1950).
13. Dash W. C., Journ. Appl. Phys., **27**, 1193 (1956).
14. Dietze H. D., Zs. f. Phys., **131**, 157 (1952).
15. Dietze H. D., Zs. f. Phys., **132**, 107 (1952).
16. Eshelby J. D., Phil. Mag., **40**, 507 (1949).
17. Eshelby J. D., Phil. Trans. Roy. Soc., **A244**, 87 (1951).
18. Eshelby J. D., Journ. Appl. Phys., **24**, 176 (1953).
19. Foreman A. J., Acta Metall., **3**, 322 (1955).
20. Foreman A. J., Jaswon M. A., Wood G. K., Proc. Phys. Soc., **A64**, 156 (1951).
21. Frank F. C., Proc. Phys. Soc., **A62**, 131 (1950).
22. Frank F. C., Phil. Mag., **42**, 809 (1951).
23. Frank F. G., Deformation and flow of solids, Berlin, 1956, p. 73.
24. Frank F. C., Nicholas J. F., Phil. Mag., **44**, 1213 (1953).
25. Frank F. C., Read W. T., Phys. Rev., **79**, 722 (1950).
26. Friedel J., Les dislocations, Paris, 1956.
27. Friedel J., Coulomb P., Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, New York, 1957, p. 555.
28. Gilman J. J., Johnston F., Journ. Appl. Phys., **30**, 2 (1959).
29. Heidenreich A. D., Shockley W., Rep. Conf. Strength of Solids, Bristol, 1947, p. 57 (The Physical Society, London).
30. Hollomon J., Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids, Bristol, 1954.
31. Hornstra J., Journ. Phys. Chem. Solids, **5**, 129 (1958).
32. Kimura H., Kuhlmann-Wilsdorf D., Maddin R., Acta Metall., **7**, 145 (1959).
33. Kuhlmann-Wilsdorf D., Maddin R., Kimura H., Zs. Metallkunde, **49**, 584 (1958).
34. Kuhlmann-Wilsdorf D., Wilsdorf H., Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids, Bristol (The Physical Society, London), 1954.
35. Leibfried G., Zs. f. Phys., **127**, 344 (1950).
36. Leibfried G., Dietze H. D., Zs. f. Phys., **131**, 113 (1951).
37. Lomer W. M., Phil. Mag., **42**, 1327 (1951).
38. Mott N. F., Phil. Mag., **43**, 1151 (1952).
39. Mott N. F., Nabarro F. R. N., Rep. Conf. Strength of Solids, Bristol, 1948.
40. Nabarro F. R. N., Proc. Phys. Soc., **58**, 669 (1947).
41. Nabarro F. R. N., Phil. Mag., **42**, 313 (1951).
42. Nabarro F. R. N., Advances in Physics, **1**, 269 (1952).
43. Peach M., Journ. Appl. Phys., **22**, 1359 (1951).
44. Peach M., Koehler J. S., Phys. Rev., **80**, 436 (1950).
45. Peierls R., Proc. Phys. Soc., **52**, 34 (1940).
46. Penning P., Phil. Res. Rep., **13**, 79 (1958).
47. Penning P., Physica (Haag), **25**, 702 (1959).
48. Read W. T., Dislocations in crystals, New York, 1953 (см. перевод: В. Т. Рид, Дислокации в кристаллах, М., 1957).
49. Seeger A., Zs. Naturforsch., **9a**, 758, 856, 870 (1954).
50. Seeger A., Phil. Mag., **46**, 1194 (1955) [см. перевод в сборнике Проблемы современной физики, № 9, 145 (1957)].
51. Seeger A., Phil. Mag., **1**, 651 (1956).
52. Seeger A., Handbuch der Physik, Bd. VII, Berlin, 1956, Teil 1; S. 383.
53. Seeger A., Blank H., Zs. Naturforsch., **9a**, 252 (1954).
54. Seitz F., Phys. Rev., **79**, 529, 723 (1950).

55. Seitz F., *Advances in Physics*, **1**, 43 (1952).
56. Teghtsoonian E., Chalmers B., *Canad. Journ. Phys.*, **29**, 370 (1951).
57. Thompson N., *Proc. Phys. Soc.*, **B66**, 481 (1953).
- 58*. Френкель Я. И., Конторова Т. А., *ЖЭТФ*, **8**, 89, 1340, 1349 (1938).
- 59*. Инденбом В. Л., *Кристаллография*, **3**, 197 (1958).
- 60*. Кroupa F., *Czech. Journ. Phys.*, **B 11**, 487 (1961).
- 61*. Seeger A., Bross H., *Journ. Phys. Chem. Solids*, **16**, 253 (1960).
- 62*. Thomas G., Nutting J., *Acta Metall.*, **7**, 515 (1959).
- 63*. Дислокации и механические свойства кристаллов, ИЛ, 1960, стр. 357.
- 64*. Дислокации и механические свойства кристаллов, ИЛ, 1960, стр. 413.
- 65*. Elbaum C., *Phil. Mag.*, **5**, 669 (1960).
- 66*. Schoeck G., Tiller E., *Phil. Mag.*, **5**, 43 (1960).
- 67*. Инденбом В. Л., *Кристаллография*, **2**, 594 (1957).
- 68*. Леммлейн Г. Г., Дукова Е. Д., *ДАН СССР*, **102**, 77 (1955); *Кристаллография*, **1**, 112, 351, 477 (1956).
- 69*. Леммлейн Г. Г., Дукова Е. Д., Чернов А. А., *Кристаллография*, **2**, 428 (1957).
- 70*. Вонсовский С., Орлов А., *Проблемы современной физики*, № 9, 3 (1957).

К ГЛАВЕ 4

1. Bilby B. A., Bullough R., Smith E., *Proc. Roy. Soc.*, **A231**, 263 (1955).
2. Burgers J. M., *Proc. Acad. Sci., Amsterdam*, **42**, 278, 293 (1939).
3. Cottrell A. H., *Dislocations and plastic flow of crystals*, Oxford, 1953 (см. перевод: А. Х. Коттрел, *Дислокации и пластическое течение в кристаллах*, М., 1958).
4. Cottrell A. H., Bilby B. A., *Proc. Phys. Soc.*, **A62**, 49 (1949).
5. De Wit R., *Thesis Illinois Univ.*, 1958; *Solid State Phys.*, **V. 10**, New York, 1960, p. 249.
6. Dietze H. D., *Zs. f. Phys.*, **131**, 156 (1952).
7. Dietze H. D., *Zs. f. Phys.*, **132**, 107 (1952).
8. Eshelby J. D., *Phil. Mag.*, **40**, 903 (1949).
9. Eshelby J. D., *Journ. Appl. Phys.*, **25**, 255 (1954).
10. Eshelby J. D., *Solid State Phys.*, **V. 3**, New York, 1956, p. 79.
11. Eshelby J. D., *Ann. d. Phys.*, **1**, 116 (1958).
12. Fisher J. C., *Acta Metall.*, **6**, 13 (1958).
13. Foreman A. J., Jaswon M. A., Wood J. K. *Proc. Phys. Soc.*, **A64**, 156 (1951).
14. Hall G. L., *Journ. Phys. Chem. Solids*, **3**, 210 (1957).
15. Kanzaki H., *Journ. Phys. Chem. Solids*, **2**, 24 (1957).
16. Koehler J. S., *Phys. Rev.*, **60**, 397 (1941).
17. Kröner E., *Zs. angew. Phys.*, **7**, 249 (1955); *Zs. f. Phys.*, **141**, 386; **142**, 463 (1955).
18. Kröner E., *Zs. Naturforsch.*, **11a**, 969 (1956).
19. Kröner E., *Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen*, Berlin, 1958.
20. Leibfried G., Lücke K., *Zs. f. Phys.*, **126**, 450 (1949).
21. Leibfried G., Dietze H. D., *Zs. f. Phys.*, **131**, 113 (1951).
22. Love A. E. H., *The Mathematical Theory of Elasticity*, Cambridge, 1927 (см. перевод: А. Ляв, *Математическая теория упругости*, М., 1935).
23. Mann E. H., *Proc. Roy. Soc.*, **A199**, 376 (1949).

24. Morse P. M., Feshbach H., *Methods of Theoretical Physics*, New York, 1953, p. 44 (см. перевод: Ф. Морз, Г. Фешбах, *Методы теоретической физики*, т. 1, ИЛ, 1957; см. также А. И. Лурье, *Пространственные задачи теории упругости*, М., 1955).
25. Nabarro F. R. N., *Advances in Physics*, 1, 269 (1952).
26. Nye J. F., *Acta Metall.*, 1, 153 (1953).
27. Peierls R. E., *Proc. Phys. Soc.*, 52, 23 (1940).
28. Seeger A., *Handbuch der Physik*, Bd. VII, Berlin, 1956, Teil, 1, S. 383.
29. Taylor G. I., *Proc. Roy. Soc.*, A145, 362 (1934).
30. Volterra V., *Ann. Ecole Norm., Supl.* (3), 24, 400 (1907).
31. Weingarten G., *Compt. Rend.* (5), 10, 57 (1901).
32. Zener C., *Phys. Rev.*, 74, 639 (1948).
- 33*. Колосов Г. В., *Применение комплексных диаграмм и теории функций комплексной переменной к теории упругости*, М., 1935.
- 34*. Мусхелишвили Н. И., *Некоторые основные задачи математической теории упругости*, Изд-во АН СССР (1954).
- 35*. Инденбом В. Л., *Итоги науки. Физико-математические науки*, вып. 3, 117 (1960).
- 36*. Nabarro F. R. N., *Proc. Roy. Soc.*, A209, 278 (1951); Eshelby J. D., *Phys. Rev.*, 90, 248 (1953); Косевич А. М., *ЖЭТФ* 42, 152 (1962).
- 37*. Кривоглаз М. А., Орлов А. Н., Смирнов А. А., *Труды ИФМ АН СССР*, 23, 103 (1960).
- 38*. Seeger A., Pfeleiderer H., *Zs. Naturforsch.*, 15a, 758 (1960).
- 39*. Huntington H. B., *Proc. Phys. Soc.*, B68, 1043 (1955) [см. перевод в сборнике *Проблемы современной физики*, № 9 (1957)].
- 40*. Lothe J., Hirth J. P., *Phys. Rev.*, 115, 543 (1959); Dönth H., *Zs. f. Phys.*, 149, 111 (1957).
- 41*. Инденбом В. Л., *Кристаллография*, 3, 197 (1959).

К Г Л А В Е 5

1. Abeles F., *Compt. Rend.*, 237, 796 (1953).
2. Amelinckx S., *Phil. Mag.*, 1, 269 (1956).
3. Barrett C. S., *Structure of Metals*, New York, 1952, Ch. 17 (см. перевод 1-го изд.: Ч. С. Барретт, *Структура металлов*, М., 1948).
4. Blatt F. J., *Phys. Rev.*, 99, 1708 (1955); *Phys. Rev.*, 103, 1905 (1956).
5. Blatt F. J., *Solid State Phys.*, V. 5, New York, 1958, p. 199.
6. Bueren H. G. van, in: *The Deformation and Flow of Solids*, Berlin, 1955.
7. Bueren H. G. van, *Phil. Res. Rep.*, 12, 1 (1957).
8. Cabrera N., *Journ. Chem. Phys.*, 53, 675 (1956).
9. Dash W. C., *Journ. Appl. Phys.*, 27, 1153 (1956).
10. Dash W. C., *Journ. Appl. Phys.*, 29, 705 (1958).
11. Dorendorff H., *Zs. angew. Phys.*, 9, 513 (1957).
12. Frank F. C., *Advances in Physics*, 1, 91 (1952).
13. Frank F. C. (1958), не опубликовано.
14. Gilman J. J., *Trans. AIME*, 206, 998 (1956).
15. Gilman J. J., Johnston W. P., in: *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, New York, 1957, p. 116 (см. перевод в сборнике *«Дислокации и механические свойства кристаллов»*, ИЛ, 1960, стр. 82).
16. Gilman J. J., Johnston W. P., *Journ. Appl. Phys.*, 30, 129 (1958).

17. Hall W. H., Williamson G. K., Proc. Phys. Soc., B64, 937 (1951).
18. Hashimoto H., Uyeda R., Acta Crystall., 10, 143 (1957).
19. Hedges J. M., Mitchell J. W., Phil. Mag., 44, 223, 357 (1953).
20. Hirsch P. B., Horne R. W., Whelan M. J., in: Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, New York, 1957 (см. перевод в сборнике «Дислокации и механические свойства кристаллов», ИЛ, 1960).
21. Hirsch P. B., Silcox J., Smallman R. E., Westmacott K. H., Phil. Mag., 3, 897 (1958).
22. Hunter S. C., Nabarro F. R. N., Proc. Roy. Soc., A220, 542 (1953).
23. Jongenburger P., Appl. Sci. Res., B3 237 (1953).
24. Jongenburger P., Nature, 175, 544 (1955).
25. Klemens P. G., Austr. Journ. Phys., 6, 122 (1953).
26. Klemens P. G., Solid State Phys., V. 6, New York, 1958, p. 1.
27. Machlin E. S., in: Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, New York, 1957 (см. перевод в сборнике «Дислокации и механические свойства кристаллов», ИЛ, 1960, стр. 117).
28. Menter J. W., Bassett G. A., Pashley D. W., Proc. Roy. Soc., A246, 345 (1958).
29. Menter J. W., Advances in Physics, 7, 298 (1958).
30. Overhauser A. W., Phys. Rev., 90, 393 (1953).
31. Overhauser A. W., Gorman R. L., Phys. Rev., 102, 676 (1956).
32. Pashley D. W., Menter J. W., Bassett G. A., Nature, 179, 752 (1957).
33. Paterson M. S., Journ. Appl. Phys., 23, 805 (1952).
34. Rosenberg H. M., Lomer J., Phil. Mag., 4, 960 (1958).
35. Seeger A., Canad. Journ. Phys., 34, 1219 (1956).
36. Seeger A., Handbuch der Physik, Bd. VII, Berlin, 1958, Teil 2, S. 1.
37. Seeger A., Stehle H., Zs. f. Phys., 146, 242 (1956).
38. Suits J. C., Low J. R., Acta Metall., 5, 285 (1957).
39. Whelan M. J., Hirsch P. B., Phil. Mag., 2, 1303 (1957).
40. Wilson A. J. C., Research (London), 2, 541 (1949).
41. Wilson A. J. C., Research (London), 3, 387 (1950).
42. Wyon G., Lacombe P., Rep. Conf. Defects in Solids, Bristol, 1955, p. 187.
43. Wyon G., Marchin J. M., Phil. Mag., 46, 1119 (1955).
44. Ziman J. M., Canad. Journ. Phys., 34, 1234 (1956).
45. Ziman J. M., Nuovo Cimento, Suppl. VII, Ser. X, No. 2, 353 (1958).
46. Whelan M. J., Hirsch P. B., Horne R. W., Bollman W., Proc. Roy. Soc., A240, 524 (1957).
- 46a. Whelan M. J., Ph. D. Dissertation, University of Cambridge, 1957.
47. Bassett G. A., Menter J. W., Pashley D. W., Proc. Roy. Soc., A246, 345 (1958).
- 48*. Регель В. Р., Урусовская А. А., Коломийчук В. Н., Кристаллография, 4, № 6, 937 (1959).
- 49*. Дислокации и механические свойства кристаллов, ИЛ, 1960.
- 50*. Рожанский В. Н., Степанова В. М., ДАН СССР, 133, № 4, 804 (1960).
- 51*. Элементарные процессы роста кристаллов, ИЛ, 1959, стр. 249.
- 52*. Рожанский В. Н., Парвова Е. В., Степанова В. М., Предводителей А. А., Кристаллография, 6, № 5, 704 (1961).
- 53*. Новые электронно-микроскопические исследования, М., 1961.
- 54*. Шубников А. В., Природа, 16, 83 (1927).
- 55*. Шубников А. В., Кристаллы в науке и технике, 1956, стр. 6.
- 56*. Смирнов А. А., Теория электросопротивления сплавов, Изд-во АН УССР, 1960.

- 57*. Schüle W., Seeger A. et al., Zs. Naturforsch., 16a, 323 (1961).
- 58*. Seeger A., Pfeleiderer H., Zs. Naturforsch., 15a, 758 (1960).
- 59*. Кривоглаз М. А., ФММ, 12, 465 (1961).
- 60*. Stein, Low, Journ. Appl. Phys., 31, 362 (1960).
- 61*. Чернов А. А., УФН, 73, 277 (1961).
- 62*. Орлов А. Н., Фишман С. Н., ЖФХ, 35, 1529 (1961).
- 63*. Мюллер Е., Автоионизация и автономная микроскопия УФН, 77 (1962).
- 64*. Инденбом В. Л., Никитенко В. И., Милевский Л. С., ДАН СССР, 141, 1360 (1961); ФТТ, 4, 231 (1962).
- 65*. Кардонский А. П., Кушнир И. А., Заводская лаборатория, 27, № 6, 705 (1961).
- 66*. Орлов Л. Г., Усиков М. П., Утевский Л. М., УФН, 76, 109 (1962).

К ГЛАВЕ 6

1. Barrett C. S., Structure of Metals, New York, 1952 (см. перевод: Ч. С. Баррет, Структура металлов, М., 1948).
2. Blewitt T. H., Coltman R. R., Redman J. K., Rep. Conf. Defects in Solids, Bristol, 1955, p. 389 (The Physical Society, London).
3. Brandon G. G., Nutting J., Acta Metall., 7, 101 (1959).
4. Brown A. F., Advances in Physics, 1, 427 (1952).
5. Burgers J. M., Proc. Kon. Ned. Acad. Wet., Amsterdam, 42, 293, 378 (1939).
6. Cahn R. W., Journ. Metals, 79, 129 (1951).
7. Cahn R. W., Advances in Physics, 3, 363 (1954).
8. Chen N. K., Maddin R., Progress in Metal Physics, 5, 53 (1956) (см. перевод: Успехи физики металлов, т. 2, М., 1958, стр. 69).
9. Dehlinger U., Ann. d. Phys., 5, 2, 749 (1929).
10. Dietze H. D., Zs. f. Phys., 131, 156 (1952).
11. Elam C. F., Distortion of Metal Crystals, Oxford, 1935.
12. Frank F. C., Advances in Physics, 1, 91 (1952).
13. Френкель Я. И., Zs. f. Phys., 37, 572 (1926).
14. Gilman J. J., Trans. AIME, 206, 998 (1956).
15. Gilman J. J., Johnston W. G., in: Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, New York, 1957, p. 117 (см. перевод в сборнике «Дислокации и механические свойства кристаллов», ИЛ, 1960, стр. 82).
16. Haasen P., Leibfried G., Fortschritte der Physik, 2, 79 (1955).
17. Hirsch P. B., Progress in Metal Physics, 6, 236 (1957) (см. перевод: П. Б. Хирш, Успехи физики металлов, т. 3, М., 1960, стр. 283).
18. Kochendörfer A., Plastische Eigenschaften von Kristallen, Berlin, 1941.
19. Lange H., Lücke K., Zs. Metallkunde, 44, 183 (1953).
20. Leibfried G., Haasen P., Zs. f. Phys., 137, 67 (1954).
21. Low J. R., Guard W., Acta Metall., 7, 171 (1959).
22. Machlin E. S., in: Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, New York, 1957 (см. перевод в сборнике «Дислокации и механические свойства кристаллов», ИЛ, 1960, стр. 117).
23. Mader S., Zs. f. Phys., 149, 73 (1957).
24. Müller H., Leibfried G., Zs. f. Phys., 142, 87 (1955).
25. Mott N. F., Phil. Mag., 43, 1151 (1952).

26. Orowan E., Zs. f. Phys., 89, 614, 635 (1934).
27. Parker E. S., Washburn J., Trans. AIME, 194, 1076 (1952).
28. Pfann W. C., Zone melting, New York, 1958 (см. перевод: В. Д. Пфанны, Зонная плавка, М., 1960).
29. Polanyi M., Zs. f. Phys., 89, 660 (1934).
30. Schmid E., Boas W., Kristallplastizität, Berlin, 1935 (см. перевод: Шмид и Боас, Пластичность кристаллов, в особенности металлических, ГОНТИ, 1938).
31. Seeger A., Handbuch der Physik, Bd. VII, Berlin, 1958, Teil 2, S. 1.
32. Seeger A., Diehl J., Mader S., Rebstock H., Phil. Mag., 2, 323 (1957).
33. Staubwasser W., Dissertation Göttingen University, 1955.
34. Suits J. C., Low J. R., Acta Metall., 5, 285 (1957).
35. Taylor G. I., Proc. Roy. Soc., A145, 362 (1934).
36. Wilsdorf H., Kuhlmann-Wilsdorf D., Acta Metall., 1, 394 (1953).
37. Wyon G., Marchin J. M., Phil. Mag., 46, 1119 (1955).
38. Wyon G., Lacombe P., Rep. Conf. Defects in Solids, Bristol, The Physical Society, London, 1955, p. 187.
- 39*. Класен-Неклюдова М. В., Механическое двойникование кристаллов, Изд-во АН СССР, 1960.
- 40*. Якутович М. В., Яковлева Э. С., Леринман Р. М., Буйнов Н. Н., Сборник к 70-летию А. Ф. Иоффе, Изд-во АН СССР, 1950, стр. 366.
- 41*. Huntington H. B., Dickey J. E., Thomson R., Phys. Rev., 100, 1117 (1955).
- 42*. Douth H., Zs. Phys., 149, 111 (1957); Lothe, Hirth, Phys. Rev., 115, 543 (1959).

К ГЛАВЕ 7

1. Bueren H. G. van, Acta Metall., 3, 519 (1955); Phil. Res. Rep., 12, 1 (1957).
2. Eshelby J. D., Frank F. C., Nabarro F. R. N., Phil. Mag., 42, 351 (1951).
3. Friedel J., Les dislocations, Paris, 1956.
4. Haasen P., Leibfried G., Fortschritte der Physik, 2, 79 (1955).
5. Seeger A., Zs. Naturforsch., 9a, 758, 856, 870 (1954).
6. Seeger A., in: Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, New York, 1957 p. 243 (см. перевод в сборнике «Дислокации и механические свойства кристаллов», ИЛ, 1960, стр. 179).
7. Seeger A., Diehl J., Mader S., Rebstock H., Phil. Mag., 2, 323 (1957).
- 8*. Suzuki H., Journ. Phys. Soc. Japan, 9, 531 (1954); Bilby B. A., Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids, Bristol, 1954, p. 124.
- 9*. Jones D. A., Mischel J. W., Phil. Mag., 3, 1 (1958).
- 10*. Новые электронно-микроскопические исследования, М., 1961. стр. 63.
- 11*. Усиков, Утевский, ФММ, 11, 952 (1961).
- 12*. Gilman J. J., Journ. Appl. Phys., 30, 1584 (1959).
- 13*. Орлов А. Н., ФММ, 13, 18 (1962).
- 14*. Birnbaum H. K., Tuler F. R., Journ. Appl. Phys., 32, 1403 (1961).

К ГЛАВЕ 8

1. Adams M. A., Cottrell A. H., Phil. Mag., 46, 1187 (1955).
2. Andrade E. N. da C., Henderson C., Phil. Trans. Roy. Soc., A244, 177 (1951).
3. Brown A. F., Honeycombe R. W. K., Phil. Mag., 42, 1146 (1951).
4. Cottrell A. H., Phil. Mag., 43, 657 (1952).
5. Cottrell A. H., Stokes J., Phil. Mag., 46, 1213 (1955).
6. Deruyttere A., Greenough P. B., Journ. Inst. Metals, 84, 337 (1956).
7. Diehl J., Mader S., Seeger A., Zs. Metallkunde, 46, 650 (1955).
8. Diehl J., Zs. Metallkunde, 47, 331, 411 (1956).
9. Diehl J., Rebstock H., Zs. Naturforsch., 11a, 169 (1956).
10. Diehl J., Diskussionstagung zur Metallplastizität, Aachen, 1958.
11. Friedel J., in: Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, New York, 1957, p. 330 (см. перевод в сборнике «Дислокации и механические свойства кристаллов», ИЛ, 1960, стр. 269).
12. Garstone J., Honeycombe R. W. K., Greetham G., Acta Metall., 4, 485 (1956).
13. Kelly A., Phil. Mag., 1, 835 (1956).
14. Lomer W. M., Phil. Mag., 42, 1327 (1951).
15. Lücke K., Masing G., Schröder K., Zs. Metallkunde, 46, 792 (1955).
16. Mader S., Zs. f. Phys., 149, 73 (1957).
17. Mott N. F., Phil. Mag., 43, 1151 (1952).
18. Paxton N. W., Cottrell A. H., Acta Metal., 2, 3 (1954).
19. Schoeck G., Seeger A., Rep. Conf. Defects in Solids, Bristol, 1955, p. 340 (The Physical Society, London).
20. Seeger A., Phil. Mag., 46, 1194 (1955) [см. перевод в сборнике «Проблемы современной физики», ИЛ, № 9, 145 (1957)].
21. Seeger A., Handbuch der Physik, Bd. VII, Berlin, 1956, Teil 1, S. 323.
22. Seeger A., Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, New York, 1957, p. 243 (см. перевод в сборнике «Дислокации и механические свойства кристаллов», ИЛ, 1960, стр. 179).
23. Seeger A., Handbuch der Physik, Bd. VII, Berlin, 1958, Teil 2, S. 1.
24. Taylor G. I., Proc. Roy. Soc., A145, 362 (1934).
- 25*. Ретель В. Р., Итоги науки. Физико-математические науки, Изд-во АН СССР, № 3, 1960, стр. 12.
- 26*. Mader S., Seeger A., Acta Metall., 8, № 8, 513 (1960).
- 27*. Staubwasser W., Acta Metall., 7, 41 (1959).
- 28*. Инденбом В. Л., Орлов А. Н., УФН, 77, 557 (1962).
- 29*. Mott N. F., Trans. AIME, 218, No. 6, 962 (1960).
- 30*. Hirsch P. B., Warrington, Phil. Mag., 6, No. 66, 735 (1961).
- 31*. Kronmüller H., Seeger A., Journ. Phys. Chem. [Solids], 18, 293 (1961).
- 32*. Seeger A., Berner R., Wolf H., Zs. f. Phys., 155, 247 (1959).
- 33*. Thornton P. R., Hirsch P. B., Phil. Mag., 3, 738 (1958).
- 34*. Howie A., Swann P. K., Phil. Mag., 6, 1215 (1961).
- 35*. Vassamillet L. F., Journ. Appl. Phys., 32, 778 (1961).

К ГЛАВЕ 9

1. Bueren H. G. van, Physica, 24, 831 (1958).
2. Campbell J. D., Acta Metall., 1, 706 (1953).
3. Chalmers B., Proc. Roy. Soc., A156, 427 (1936).
4. Clark D. S., Wood D. S., Proc. ASTM, 49, 717 (1949).

5. Cochardt A., Schoeck G., Wiedersich H., *Acta Metall.*, **3**, 533 (1955).
6. Cottrell A. H., *Rep. Conf. Plastic Deformation of Metals*, Pittsburgh, 1950, p. 60.
7. Cottrell A. H., *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Oxford, 1953 (см. перевод: А. Х. Коттрелл, Дислокации и пластическое течение в кристаллах, М., 1958).
8. Cottrell A. H., *Conf. Mech. Engrs. Birmingham*; On high rates of strain, 1957.
9. Cottrell A. H., Ardley W., *Acta Metall.*, **1** (1953); Piercy G. R., Cahn R. W., Cottrell A. H., *Acta Metall.*, **3**, 331 (1955).
10. Cottrell A. H., Bilby B. A., *Proc. Phys. Soc.*, **A62**, 49 (1949).
11. Cottrell A. H., Hunter S. C., Nabarro F. R. N., *Phil. Mag.*, **44**, 1064 (1953).
12. Cottrell A. H., Jaswon T., *Proc. Roy. Soc.*, **A199**, 104 (1949).
13. Crussard C., *Métaux et Corrosion*, **25**, 203 (1950).
14. Erickson J. S., Low J. R., *Acta Metall.*, **5**, 405 (1957).
15. Fisher J. C., *Trans. ASM*, **47**, 451 (1955).
16. Haasen P., in: *Internal Stresses and Fatigue in Metals*, Amsterdam, 1959, p. 205.
17. Haasen P., Kelly P., *Acta Metall.*, **5**, 192 (1957).
18. Hart E. W., *Acta Metall.*, **2**, 416 (1954).
19. Hart E. W., *Acta Metall.*, **3**, 146 (1955).
20. Hendrickson J. A., Wood D. S., Clark D. S., *Acta Metall.*, **4**, 593 (1956).
21. Lomer W. M., *Journ. Mech. Phys. Solids*, **1**, 64 (1952).
22. Louat N., *Proc. Phys. Soc.* **B69**, 459 (1956) [см. перевод в сборнике «Проблемы современной физики», ИЛ, № 9, 132 (1957)].
23. Owen W. S., Cohen M., Averbach B. L., *Trans. ASM*, **50** (1958).
24. Paxton H. W., Bear I. J., *Journ. Metals, Trans. Suppl. II*, **7**, 989 (1955).
25. Read W. T., *Phil. Mag.*, **45**, 775 (1954).
26. Schoeck G., Seeger A., *Acta Metall.*, **7**, 469 (1958).
27. Seeger A., 1956 (не опубликовано).
28. Shephard L. A., Dorn J. E., *Journ. Metals, Trans. Suppl. II*, **8**, 1229 (1956).
29. Snoek J. L., *Physica*, **8**, 711 (1941).
30. Sumino K., *Journ. Phys. Soc. Japan*, **11**, 897 (1956).
31. Suzuki H., *Rep. Tohoku Univ. Res. Inst.*, **A4**, 455 (1952).
32. Suzuki H., in: *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, New York, 1957, p. 361.
33. Tien Shih-Lin, Kramer I. R., Steinberg M. A., *Acta Metall.*, **4**, 414 (1956).
34. Vreeland T., in: *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, New York, 1957.
35. Vreeland T., Wood D. S., Clark D. S., *Acta Metall.*, **1**, 414 (1953).
- 36*. Thomson, *Acta Metall.*, **8**, (1960).
- 37*. Seeger A., Schottky W., *Acta Metall.*, **8**, (1960).
- 38*. Давиденков Н. Н., Смирнов Б. И., Ярошевич В. Д., *ФТТ*, **3**, 1731 (1961).

1. Ardley G. W., *Acta Metall.*, **3**, 525 (1955).
2. Ardley G. W., Cottrell A. H., *Proc. Roy. Soc.*, **A219**, 328 (1953).

3. Cottrell A. H., Bilby B. A., Proc. Phys. Soc., A62, 49 (1949).
4. Cottrell A. H., Dislocations and plastic flow in crystals, Oxford, 1953 (см перевод: А. Х. Коттрелл, Дислокации и пластическое течение в кристаллах, М., 1958).
5. Cottrell A. H., Trans. ASM, A46, 131 (1954); (Relations of properties to microstructure).
6. Crussard C., Métaux et Corrosion, 25 (301), 203 (1950).
7. Eshelby J., Ann. d. Phys., 1, 116 (1958).
8. Fisher J. C., Acta Metall., 2, 9 (1954).
9. Friedel J., Internal Stresses and Fatigue in Metals, Symp. Detroit, Amsterdam, 1959, p. 220.
10. Ham F. S., Journ. Appl. Phys., 30, 915 (1959).
11. Mott N. F., Imperfections in Nearly Perfect Crystals, New York, 1950, p. 173.
12. Mott N. F., Nabarro F. R. N., Rep. Conf. Strength of Solids, Bristol, 1948, p. 1 (The Physical Society, London).
13. Orowan E., Symposium on Internal Stresses, London, 1947.
14. Parker E. R., Hazlett T. H., Trans. ASM, A46, 30 (1954); (Relation of properties to microstructure).
15. Schoeck G., Seeger A., Detroit Conference on Mechanical Properties of Crystals; Acta Metall., 7, 469 (1958).
16. Seeger A., Handbuch der Physik, Bd. VII, Teil 2, Berlin, 1958.
17. Snoek J. L., Physica, 8, 711 (1941).
18. Suzuki H., Sci. Rep. Tohoku Univ. Japan, A4, 455 (1952).
19. Suzuki H., in: Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, New York, 1958, p. 361.
20. Wassermann G., Richter H., Zs. Metallkunde, 49, 549 (1958).
- 21*. Bullough R., Newman J., Proc. Roy. Soc., A249, 427 (1959).
- 22*. Васильев Л. И., Изв. вузов, Физика, № 6, 48 (1959).
- 23*. Marcinkowski M. J., Brown N., Fisher R. M., Acta Metall., 9, 129 (1961).
- 24*. Панин В. Е., Исследования по жаропрочным сплавам, т. 8, Изд-во АН СССР, 1962.

К ГЛАВЕ 11

1. Amelinckx J., Dekeyser W., Solid State Phys., V. 8, New York, 1959, p. 441.
2. Barrett C. S., The Structure of Metals, New York, 1953 (см. перевод 1-го изд.: Ч. С. Барретт, Структура металлов, М., 1948).
3. Beck P. A., Advances in Physics, 3, 245 (1954).
4. Beck P. A., Sperry A., Journ. Appl. Phys., 21, 150 (1950).
5. Broom T., Ham R. K., Vacancies and other Point Defects, London, Inst. Metals, 1957, p. 41.
6. Cahn R. W., Journ. Inst. Metals, 79, 129 (1949).
7. Chaudron G., Nature, 197, 923 (1954).
8. Cottrell A. H., Dislocations and plastic flow in crystals, Oxford, 1953 (см. перевод: А. Х. Коттрелл, Дислокации и пластическое течение в кристаллах, М., 1958).
9. Cottrell A. H., Aytakin V., Journ. Inst. Metals, 77, 389 (1950).
10. Crussard C., Rev. Metall., 41, 118, 136 (1944).
11. Hirsch P. B., Progress in Metal Physics, 6, 236 (1956).
12. Kuhlmann D., Masing G., Raffelsieper J., Zs. Metallkunde, 40, 241 (1949).

13. Lacombe P., Beaujard L., Rev. Métall., 44, 65; 45, 317 (1947).
14. Lutts A. H., Beck P. A., Trans. AIME, 210, 1226 (1956).
15. Mott N. F., Proc. Phys. Soc., 60, 391 (1948).
16. Mott N. F., Phil. Mag., 44, 753 (1953).
17. Nowick A. S., Acta Metall., 3, 312 (1955).
18. Nye J. F., Acta Metall., 1, 153 (1953).
19. Perryman E. C. W., Trans. AIME, 210, 1247 (1956).
20. Seeger A., Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids, Bristol, 1955, p. 391 (The Physical Society, London).
21. Wood W. A., Rachinger W. A., Journ. Inst. Metals, 76, 372 (1949).
- 22* Sinha P. P., Beck P. A., Journ. Appl. Phys., 32, 1222 (1961).

Р Г Л А Б Е 12

1. Andrade E. N. da C., Proc. Roy. Soc., A90, 329 (1914).
2. Blank H., Zs. Metallkunde, 49, 27 (1958).
3. Boulanger C., Crussard C., Rev. Métall., 53, 715 (1956).
4. Chang R., 1958 (не опубликовано).
5. Cottrell A. H., Journ. Mech. Phys. Solids, 1, 53 (1952).
6. Cottrell A. H., Айтекин В., Journ. Inst. Metals, 77, 389 (1950).
7. Davis M., Thompson N., Proc. Phys. Soc., B63, 847 (1950).
8. Dorn J. E., Journ. Mech. Phys. Solids, 3, 85 (1954).
9. Dorn J. E., Creep and Recovery, Cleveland, 1956.
10. Feltham P., Proc. Phys. Soc., B69, 1173 (1956).
11. Friedel J., Les Dislocations, Paris, 1956.
12. Herring C., Journ. Appl. Phys., 21, 437 (1950).
13. Kennedy A. J., Journ. Mech. Phys. Solids, 1, 172 (1953).
14. Lieh Huang H. I., Sherby O. D., Dorn J. E., Trans. AIME, 210, 1385 (1956).
15. Lytton J. L., Shephard L. A., Dorn J. E., Trans. Met. Soc. AIME, 212, 220 (1958).
16. McLean D., Journ. Inst. Metals, 80, 507 (1952).
17. McLean D., Grainboundaries in Metals, Oxford, 1957 (см. перевод: Д. Мак Лин, Границы зерен в металлах, М., 1960).
18. Mott N. F., Proc. Phys. Soc., 60, 391 (1948).
19. Mott N. F., Phil. Mag., 44, 742 (1953).
20. Mott N. F., Nabarro F. R. N., Rep. Conf. Strength of Solids, Bristol, 1948, p. 1 (The Physical Society, London).
21. Nabarro F. R. N., Rep. Conf. Strength of Solids, Bristol, 1948, p. 50 (The Physical Society, London).
22. Orowan E., Journ. West Scotland Iron Steel Inst., 54, 45 (1947).
23. Schoeck G., Creep and Recovery, Cleveland, 1956, p. 199.
24. Seeger A., Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids, Bristol, 1954, p. 391 (The Physical Society, London).
25. Seeger A., Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, New York, 1957, p. 238.
26. Sherby O. D., Lytton J. L., Dorn J. E., Acta Metall., 5, 219 (1957).
27. Sully A. H., Progress in Metal Physics, 6, 135 (1956).
28. Tamhankar R., Plateau J., Crussard C., Rev. Métall., 55, 383 (1958).
29. Thornton P. R., Hirsch P. B., Phil. Mag., 3, 740 (1958).
30. Weertman J., Journ. Appl. Phys., 26, 1213 (1955).

31. Weertman J., Journ. Appl. Phys., 28, 1185 (1957).
32. Weill M me, Mém. Artillerie Française, 26, 41 (1952).
33. Wood W. A., Rachinger W. A., Journ. Inst. Metals, 76, 372 (1949).
34. Wyatt D. H., Proc. Phys. Soc., B66, 459 (1953).
35. Wyon G., Métaux et Corrosion, 28, 143, 203, 244 (1953).
- 36* Журков С. Н., Санфирова Т. П., ЖТФ, 28, 1719 (1958).
- 37*. Одинг И. А., Бурдукский, Геминов В. Н., Иванова В. С., Теория ползучести и длительной прочности металлов, М., 1959.
- 38*. Seeger A., Zs. Naturforsch., 9a, 758 (1954).
- 39*. Павлов В. А., Гайдуков М. Г., Носкова Н. И., Мельникова В. В., ФММ, 12, 97(1961)
- 40*. Мотт Н., в сборнике «Дислокации и механические свойства кристаллов», ИЛ, 1960, стр. 290.
- 41*. Конобеевский С. Т., ЖЭТФ, 13, 200 (1943).
- 42*. Инденбом В. Л., Орлов А. Н., УФН, 76, 557 (1962).
- 43*. Пинес Б. Я., Сивогуб В. А., ФТТ, 3, 2703 (1961).
- 44*. Пинес Б. Я., ЖТФ, 27, 2314 (1957).
- 45*. Лифшиц И. М. (в печати).
- 46*. Волошина А. А., Розенберг В. М., ФММ, 12, 118 (1961).
- 47*. Сюткина В. И., Яковлева Э. С., ФММ, 12, 740 (1961).

К Г Л А В Е 13

1. Andrade E. N. da C., Properties of Metallic Surfaces, Rep. Inst. of Metals, № 13, London, 1953.
2. Barrett C. S., Acta Metall., 1, 2 (1953).
3. Barrett C. S., The Structure of Metals, New York, 1953 (см. перевод 1-го изд.: Ч. С. Барретт, Структура металлов, М., 1948).
4. Bell R. L., Cahn R. W., Proc. Roy. Soc., A239, 494 (1957).
5. Bilby B. A., Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids, Bristol, 1954, p. 124 (The Physical Society, London).
6. Bishop J. F. W., Hill R., Phil. Mag., 42, 414, 1298 (1951).
7. Boas W., Ogilvie J., Acta Metall., 2, 655 (1954).
8. Buckley S. N., Entwistle K. M., Acta Metall., 4, 352 (1956).
9. Cahn R. W., Advances in Physics, 3, 363 (1954).
10. Cottrell A. H., Bilby B. A., Phil. Mag., 42, 573 (1951).
11. Crussard C., Rev. Métall., 50, 697 (1953).
12. Crussard C., Jaoul B., Rev. Métall., 57, 589 (1950).
13. Crussard C., Jaoul B., Compt. Rend., 234, 700 (1952).
14. Edwards E. H., Washburn J., Journ. Metals, 6, 1239 (1954).
15. Frank F. C., Stroh A. N., Proc. Phys. Soc., B65, 811 (1952).
16. Friedel J., Les Dislocations, Paris, 1956.
17. Gilman J. J., Journ. Metals, 5, 1217 (1953).
18. Gilman J. J., Acta Metall., 3, 277 (1955).
19. Haasen P., Leibfried G., Fortschritte der Physik, 2, 79 (1955).
20. Haasen P., Kelly A., Acta Metall., 5, 192 (1957).
21. Hall E. O., Twinning, London, 1954.
22. Hart E. W., Acta Metall., 3, 143 (1955).
23. Hartmann R. J., Macherauch E., Zs. Naturwiss., 45, 540 (1958).
24. Kocks U. F., Acta Metall., 6, 65 (1958).
25. Kröner E., Zs. f. Phys., 151, 504 (1958).

26. Masing G., Mauksch W., Wiss. Veroff. Siemens, 4, 74 (1923).
27. Mises R. von, Zs. Angew. Math. Mech., 8, 161 (1928).
28. Mott N. F., Phil. Mag., 43, 1151 (1952).
29. Mott N. F., Phil. Mag., 44, 742 (1953).
30. Orowan E., Dislocations in Metals, AIME, New York, 1954, p. 116.
31. Ребиндер П. А., Лихтман В. И., Маслеников Б. М., ДАН СССР, 32, 125 (1941).
32. Sachs G., Zs. Ver. Deutscher Ing., 72, 734 (1928).
33. Sachs G., Shoji H., Zs. f. Phys., 45, 776 (1927).
34. Smit J., van Bueren H. G., Phil. Res. Rep., 9, 460 (1954).
35. Suzuki H., Journ. Phys. Soc. Japan, 9, 531 (1954).
36. Suzuki H., Barrett C. S., Acta Metall., 6, 156 (1958).
37. Taylor G. I., Journ. Inst. Metals, 62, 307 (1938); см. также Deformation and Flow of Solids, Berlin, 1938, p. 1.
38. Taylor G. I., Quinney Y. H., Phil. Trans. Roy. Soc., A230, 323 (1931).
39. Thompson N., Coogan C. K., Ryder J. G., Journ. Inst. Metals, 84, 73 (1955).
40. Thompson N., Wadsworth N. J., Advances in Physics, 7, 72 (1958).
41. Williams E. C., Hayfield P. C. S., Vacancies and other Point Defects in Metals, Inst. of Metals, London, 1957.
42. Wooley R. W., Phil. Mag., 44, 597 (1953).
- 43*. Дислокации и механические свойства кристаллов, ИЛ, 1960, стр. 321.
- 44*. Mott N. F., Trans. AIME, 218, 962 (1960).
- 45*. Лихтман В. И., Ребиндер П. А., Карпенко Г. В., Влияние поверхностноактивной среды на процессы деформации металлов, Изд-во АН СССР, 1954.
- 46*. Лихтман В. И., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А., Физико-химическая механика металлов, Изд-во АН СССР, 1962.
- 47*. Щукин Е. Д., Ребиндер П. А., Коллоидный журн., 20, 645 (1958).
- 48*. Щукин Е. Д., ДАН СССР, 118, 1105 (1958).
- 49*. Kröner E., Acta Metall., 9, 155 (1961).
- 50*. Классен-Неклюдова М. В., Механическое двойникование, Изд-во АН СССР, 1960.
- 51*. Косевич А. М., ФТТ, 3, 3263 (1961).

К Г Л А В Е 14

1. Aronin L. R., Journ. Appl. Phys., 25, 344 (1954).
2. Billington J., Sci. American, 201, 200 (1959).
3. Bohr N., Phil. Mag., 25, 10 (1913).
4. Bohr N., Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Biol. Medd., 18 (1948) (см. перевод: Н. Бор, Прохождение атомных частиц через вещество, ИЛ, 1950).
5. Brinkman J. A., Journ. Appl. Phys., 25, 961 (1954).
6. Cottrell A. H., Brit. Journ. Appl. Phys., Metallurgical Rev. Suppl., 5, 43 (1956).
7. Dienes G. J., Journ. Appl. Phys., 23, 1194 (1952).
8. Dienes G. J., Vineyard G. H., Radiation Effects in Solids, New York, 1957 (см. перевод: Дж. Динс и Дж. Виньярд, Радиационные эффекты в твердых телах, ИЛ, 1960).
9. Gilman J. J., Johnston W. G., Journ. Appl. Phys., 29, 877 (1958).
10. Gonser U., Okkerse B., Phys. Rev., 105, 757 (1957).
11. Harrison W., Seitz F., Phys. Rev., 98, 1530 (1955).

12. Hirsch P. B., Silcox J., Smallman R. E., Westmacott K. H., *Phil. Mag.*, 3, 897 (1958).
13. Huntington H. B., *Phys. Rev.*, 93, 1414 (1954).
14. Kauffman J. W., Koehler J. S., *Phys. Rev.*, 87, 255 (1955).
15. Kinchin G. H., Pease R. S., *Rep. Progr. Phys.*, 18, 1 (1955) [см. перевод: Кинчин и Пиз, УФН, 60, 590 (1956)].
16. Kinchin G. H., Pease R. S., *Journ. Nucl. Energy*, 1, 200 (1955).
17. Kuhlmann-Wilsdorf D., *Phil. Mag.*, 3, 125 (1958) (см. перевод в сборнике «Дислокации и механические свойства кристаллов», ИЛ, 1960, стр. 395).
18. Leibfried G., *Journ. Appl. Phys.*, 30, 1388 (1959).
19. Maddin R., Kuhlmann-Wilsdorf D., Kimura F., *Zs. Metallkunde*, 49, 584 (1958); *Phil. Mag.*, 4 (1959).
20. Panseri C., Federighi T., *Phil. Mag.*, 3, 1223 (1958).
21. Read W. T., *Dislocations in Crystals*, New York, 1953 (см. перевод: В. Т. Рид, Дислокации в кристаллах, М., 1957).
22. Seeger A., *Zs. Naturforsch.*, 9a, 870 (1954).
23. Seeger A., *Proc. Second Geneva Conf.*, Paper 998, 1958.
24. Seitz F., Koehler J. S., *Solid State Phys.*, V, 2, New York, 1956, p. 305.
25. Seitz F., Koehler J. S., Bauerle J. E., *Phys. Rev.*, 107, 1499 (1957).
26. Varley J. H. O., *Nature*, 174, 856 (1954).
27. Winterberger T., *Louvain Conference on Low-Temperature Physics*, 1958; *Acta Metall.*, 7, 549 (1959).
- 28*. Corbett J. W., Walker R. M., *Phys. Rev.*, 117, 970 (1960).
- 29*. Галаванов В. В., ФТТ, 1, 432 (1959).
- 30*. Thompson M. W., *Phil. Mag.*, 4, 139 (1959).
- 31*. Лифшиц И. М., Каганов М. И., Танатаров Л. В., *Атомная энергия*, 6, 391 (1959).
- 32*. Косевич А. М., Танатаров Л. В., ФТТ, 2, 3012 (1960).
- 33*. Сокурский Ю. Н., *Атомная энергия*, 6, 403 (1959).
- 34*. Gibson J. B., Goland A. N., Milgram M., Vineyard G. H., *Phys. Rev.*, 120, 1229 (1960); Дж. Винйард, УФН, 74, 435 (1961).
- 35*. Makin M. J., Whapham A. D., Minter F. J., *Phil. Mag.*, 6, 465 (1961).
- 36*. Колонцова Е. В., *Атомная энергия*, 10, 227 (1961).
- 37*. Владимиров В. И., ФТТ, 2, 157 (1960); Schoeck G., Tiller W. A., *Phil. Mag.*, 5, 43 (1960).
- 38*. Silcox J., Hirsch P. B., *Phil. Mag.*, 4, 72 (1959).

К ГЛАВЕ 15

1. Aarts W. H., Jarvis R. K., *Acta Metall.*, 2, 87 (1954).
2. Airoidi G., Bachella G. L., Germagnoli E., *Phys. Rev. Lett.*, 2, 145 (1959).
3. Bachella G. L., Germagnoli E., Granata S., *Journ. Appl. Phys.*, 30, 748 (1959).
4. Bartlett J. H., Dienes G. J., *Phys. Rev.*, 89, 848 (1953).
5. Bauerle J. E., Seitz F., Koehler J. S., *Phys. Rev.*, 107, 1493, 1499 (1957).
6. Berghout C., *Thesis Delft Technical University*, 1957; *Acta Metall.*, 6, 613 (1958).
7. Blatt F. J., *Phys. Rev.*, 99, 1708 (1955).
8. Blewitt T. H., Coltman R. R., *Phys. Rev.*, 82, 769 (1951).

9. Blewitt T. H., Coltman R. R., Holmes P. K., Noggle T. S., Dislocations and the Mechanical Properties of Crystals, New York, 1957, p. 603.
10. Blewitt T. H., Coltman R. R., Redman J. K., Rep. Conf. Defects on Cryst. Solids, Bristol, 1954, p. 369 (The Physical Society, London).
11. Boas W., in: Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, New York, 1957, p. 333 (см. перевод в сборнике «Дислокации и механические свойства кристаллов», ИЛ, 1960).
12. Bradshaw F. J., Pearson S., Phil. Mag., 1, 812, 880 (1956); 2, 379, 570, 1387 (1957).
13. Brinkman J. A., Dixon C. F., Meechan C. J., Acta Metall., 2, 38 (1953).
14. Brinkman J., Sosin A., Meechan C. J., Atomic International Discussion Meeting, Report on Radiation Damage, 1960.
15. Broom T., Advances in Physics, 3, 26 (1954).
16. Broom T., Clothier W. K., Austr. Journ. Sci. Res., A5, 128 (1952).
17. Bross H., Zs. Naturforsch., 14a, 560 (1959).
18. Bueren H. G. van, Acta Metall., 1, 464 607 (1953).
19. Bueren H. G. van, Acta Metall., 3, 519 (1955).
20. Bueren H. G. van, Colloquium on Deformation and Flow of Solids, Madrid, 1956, p. 79.
21. Bueren H. G. van, Phil. Res. Rep., 12, 1, 90 (1957).
22. Clarebrough L. M., Hargreaves M. E., Michell D., West G. W., Proc. Roy. Soc., A215, 507 (1952); A232, 252 (1955); Phil. Mag., 1, 528 (1956).
23. Cooper H. G., Koehler J. S., Marx J. W., Phys. Rev., 94, 496 (1954).
24. Cooper H. G., Koehler J. S., Marx J. W., Phys. Rev., 97, 599 (1955).
25. Corbett J. M., Denney J. M., Fiske M. D., Walker R. M., Phys. Rev., 108, 954 (1957).
26. Corbett J. M., Smith R., Walker R. M., Phys. Rev., 114, 1450 (1959).
27. Corbett J. M., Walker R. M., Phys. Rev., 110, 767 (1958).
28. Cottrell A. H., Brit. Journ. Appl. Phys., Suppl., 5, 43 (1956).
29. Cottrell A. H., Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, New York, 1957, p. 577.
30. Cottrell A. H., Symp. on Vacancies and other Point Defects, Inst. Metals, London, 1958, p. 1. (см. перевод в сборнике «Вакансии и другие точечные дефекты в металлах и сплавах», М., 1961).
31. Cottrell A. H., Redding G. B., Barnes R. S., Phil. Mag., 3, 97 (1958).
32. Coulomb P., Friedel J., in: Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, New York, 1957, p. 555 (см. перевод в сборнике «Дислокации и механические свойства кристаллов», ИЛ, 1960, стр. 366).
33. Damask A. C., Journ. Appl. Phys., 27, 610 (1956); Journ. Phys. Chem. Solids, 4, 177 (1957).
34. Dienes G. J., Vineyard G. H., Radiation Effects in Solids, New York, 1957 (см. перевод: Дж. Динс, Дж. Виньярд, Радиационные эффекты в твердых телах, ИЛ, 1960).
35. Druyvesteyn M. J., Manintveld J. A., Nature, 168, 868 (1951).
36. Druyvesteyn M. J., Manintveld J. A., Nature, 169, 632 (1952).
37. Dugdale R. A., Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids, Bristol, 1954, p. 246 (The Physical Society, London).
38. Eggen D. T., Laubenstein M. J., Phys. Rev., 91, 238 (1953).
39. Fumi F. G., Phil. Mag., 46, 1007 (1955).
40. Gerritsen A. N., Handbuch der Physik, Bd. XIX, Berlin, 1956, S. 137.
41. Glen J. V., Advances in Physics, 4, 381 (1955) [см. перевод: УФН, 60, 445 (1956)].

42. Holden A. N., Physical Metallurgy of Uranium, New York, 1958.
43. Huntington H. B., Phys. Rev., 61, 335 (1941).
44. Huntington H. B., Phys. Rev., 91, 1092 (1953).
45. Huntington H. B., Seitz F., Phys. Rev., 61, 326 (1941).
46. Institute of Metals Seminar on Vacancies and other Point Defects, London, 1958.
47. Jongenburger P., Phys. Rev., 106, 66 (1957).
48. Jongenburger P., Conf. Phys. Basses Temp. Paris (C. I. F.), 1957.
49. Jongenburger P. (не опубликовано) (1960).
50. Kauffman J. W., Koehler J. S., Phys. Rev., 88, 149 (1952).
51. Kauffman J. W., Koehler J. S., Phys. Rev., 97, 255 (1955).
52. Kemp W. R. G., Klemens P. G., Tainsh R. J., Physica, Suppl., 24, 5, 170 (1958).
53. Kemp W. R. G., Klemens P. G., Tainsh R. J., White G. K., Acta Metall., 5, 303 (1957).
54. Kinchin G. H., Pease R. S., Journ. Nucl. Energy, 1, 200 (1955).
55. Klemens P. G., Handbuch der Physik, Bd. XIV, Berlin, 1956, S. 198.
56. Klemens P. G., Solid State Phys., V. 7, New York, 1958, p. 1.
57. Kropschott R., Garber H. M., Blatt F. J., Phys. Rev. Lett., 2, 91 (1959).
58. Лазарев Б. Г., Овчаренко О. Н., ДАН СССР, 100, 875 (1955).
59. Levi F. A., Nuovo Cimento, Suppl., 12 (1959).
60. Levy M., Metzger M., Phil. Mag., 46, 1021 (1955).
61. Lomer W. M., Cottrell A. H., Phil. Mag., 46, 711 (1955).
62. Maddin R., Cottrell A. H., Phil. Mag., 46, 735 (1955).
63. Maddin R., Kuhlmann-Wilsdorf D., Kimura H., Acta Metall., 7, 145 (1958).
64. Magnusson G. D., Palmer W., Phys. Rev., 109, 1990 (1958).
65. Makin M. J., Gillies F., Journ. Inst. Metals, 86, 10 (1957).
66. Manintveld J., Thesis Delft Technical University, 1954.
67. Martin A. B., Austerman S. B., Eggleston R. R., McGee J. F., Tarpinian M., Phys. Rev., 81, 664 (1951).
68. McReynolds A. W., Augustyniak W., McKeown M., Rosenblatt D. B., Phys. Rev., 98, 418 (1955).
69. Meehan C. J., Brinkman J., Atomics International Report on Radiation Damage, 1960.
70. Meehan C. J., Eggleston R. R., Acta Metall., 2, 680 (1954).
71. Meehan C. J., Sosin A., Phys. Rev., 113, 422 (1959).
72. Mendelssohn K., Physica, Suppl., 24, 5, 43 (1958).
73. Molenaar J., Aarts W. H., Nature, 166, 690 (1950).
74. Overhauser A. W., Phys. Rev., 90, 393; 92, 530 (1953).
75. Overhauser A. W., Gorman R. L., Phys. Rev., 102, 676 (1956).
76. Panzeri C., Federighi T., Phil. Mag., 3, 1223 (1958).
77. Pearlstein E. A., Ingham H., Smoluchowski R., Phys. Rev., 98, 1530 (1955).
78. Pry R. H., Hennig R. W., Acta Metall., 2, 318 (1954).
79. Pugh S. F., Proc. First. Geneva Conf., V. 7, 1955, p. 441.
80. Randolph B. W., Phys. Rev., 85, 710 (1952).
81. Roberts A. C., Cottrell A. H., Phil. Mag., 1, 711 (1956).
82. Rosenberg H. M., Lomer J. N., Phil. Mag., 4, 467 (1959).
83. Rosenblatt F., Smoluchowski R., Dienes G. J., Journ. Appl. Phys., 26, 1044 (1955).
84. Roswell A. E., Nowick A. S., Acta Metall., 5, 228 (1957).
85. Seeger A., Handbuch der Physik, Bd. VII, Berlin, 1955, Teil 1, S. 383.

86. Seeger A., Conference on Radiation Damage, Aachen (1958).
87. Seeger A., Proc. Second. Geneva Conf., paper 961, 1958.
88. Seeger A., Pfeleiderer H., Zs. Naturforsch., 15a, 758 (1960).
89. Seeger A., Haasen P., Phil. Mag., 3, 470 (1958).
90. Seeger A., Stehle H., Zs. f. Phys., 146, 217 (1956).
91. Seitz F., Koehler J. S., Solid State Phys., V. 2. New York, 1956, p. 307.
92. Simmons R. O., Balluffi R. W., Phys. Rev., 109, 335 (1958).
93. Sorbo W. de, Turnbull D., Acta Metall., 7, 83 (1959).
94. Sosin A., Koehler J. S., Phys. Rev., 101, 972 (1956).
95. Sosin A., Tewordt L., Phys. Rev., 109, 612 (1958).
96. Tewordt L., Phys. Rev., 109, 61 (1958).
97. Titchener A. L., Bever M. B., Progress in Metal Physics, 7, 247 (1958).
98. Tucker C. W., Sampson J. B., Acta Metall., 2, 433 (1954).
99. Vook R. W., Wert C. A., Phys. Rev., 109, 1529 (1958).
100. Walker R. M., Corbett J. M., Atomics International Report, 1959.
101. Wechsler M. S., Acta Metall., 5, 150 (1957).
102. Winterberger M., Compt. Rend., 23, 2800 (1957).
- 103*. Хоткевич В. И., Чайковский Э. Ф., Зашквора В. В., ДАН, 96, 483(1956).
- 104*. Seeger A., Bross H., Journ. Phys. Chem. Solids, 16, 253 (1960).

Р Г Л А Б Е 16

1. Andrew E. R., Phys. Rev., 91, 425 (1953).
2. Atkinson H. H., Phil. Mag., 3, 476 (1958).
3. Atkinson H. H., Hirsch P. B., Phil. Mag., 3, 213 (1958).
4. Bacon G. E., Research, 7, 257, 312 (1954).
5. Bacon G. E., Lonsdale K., Rep. Progr. Phys., 16, 1 (1948).
6. Blin, Acta Metall., 5, 528 (1957).
7. Bloembergen N., Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids, Bristol, 1954, p. 1 (The Physical Society, London).
8. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V., Phys. Rev., 73, 679 (1948).
9. Bloembergen N., Rowland T. J., Acta Metall., 1, 731 (1953).
10. Borrmann G., Hartwig W., Irmeler H., Zs. Naturforsch., A13, 423 (1958).
11. Brown W. F., Phys. Rev., 58, 736 (1940).
12. Bueren H. G. van, Phil. Res. Rep., 12, 1 (1957).
13. Darwin C. G., Phil. Mag., 43, 800 (1922).
14. Dexter D. L., Phys. Rev., 90, 1007 (1953).
15. Dietrich H., Kneller E., Metalltagung, Düsseldorf, 1957.
16. Dietze H. D., Metalltagung, Aachen, 1958; Zs. Metallkunde (1960).
17. Gay P., Hirsch P. B., Kelly A., Acta Metall., 1, 315 (1953).
18. Gay P., Hirsch P. B., Kelly A., Acta Crystall., 7, 41 (1954).
19. Gerold V., Fricke H., Metalltagung, Aachen; Zs. angew. Phys., 10 (1958).
20. Guinier A., Fournet G., Small-angle scattering of X-rays, New York, 1955.
21. Hall W. H., Williamson G. K., Proc. Phys. Soc., B64, 937 (1951).
22. Hirsch P. B., Progress in Metall Physics, 6, 236 (1957) (см. перевод: И. Б. Хирш, Успехи физики металлов, т. 3, М., 1960).
23. Hirsch P. B., Whelan M. J., Horn R. J., Phil. Mag., 1, 670 (1957).
24. Hunter L. P., Proc. Kon. Ned. Acad. Wet., Amsterdam, B61, 214 (1958); Journ. Appl. Phys., 30, 874 (1959).

25. Kersten M., Zs. angew. Phys., 8, 496 (1956).
26. Kronmüller H., Zs. f. Phys., 154, 574 (1959).
27. Lang A. R., Journ. Appl. Phys., 30, 1748 (1959).
28. Lomer W. M., Phil. Mag., 2, 1053 (1957).
29. McLean D., Journ. Inst. Metals, 80, 507 (1951).
30. McLean D., Grainboundaries in Metals, Oxford, 1957 (см. перевод: Д. Мак Лин, Границы зерен в металлах, М., 1960).
31. Mott N. F., Phil. Mag., 42, 713 (1952).
32. Newkirk J. B., Trans. Metall. Soc., AIME, 215, 483 (1959).
33. Neynaber R. H., Brammer W. G., Beeman W. W., Phys. Rev., 99, 615 (1955).
34. Nye R., Acta Metall., 1, 153 (1953).
35. Otsuka E., Kawamura H., Journ. Phys. Soc. Japan, 12, 1071 (1957).
36. Pake G. E., Solid State Phys., V. 2, New York, 1956, p. 1.
37. Rieck G. D., Phil. Res. Rep., 12, 423 (1957).
38. Seeger A., Acta Metall., 5, 24 (1957).
39. Seeger A., Haasen P., Phil. Mag., 2, 470 (1958).
40. Shull C. G., Wollan E. O., Solid State Phys., V. 2, New York, 1956, p. 137.
41. Smekal A., Handbuch der Physik, Berlin, Bd. 24, 1933, S. 795.
42. Stehle H., Seeger A., Zs. f. Phys., 146, 217 (1956).
43. Warren B. E., Averbach B. L., Journ. Appl. Phys., 23, 497 (1952).
44. Watkins G. D., Pound R. V., Phys. Rev., 89, 658 (1953); Thesis Harvard Univ., 1954.
45. Weiss R. J., Phys. Rev., 83, 379 (1951); 86, 271 (1952).
46. Whelan M. J., Hirson P. B., Phil. Mag., 2, 1303 (1957).
47. Williamson G. K., Hall W. H., Acta Metall., 1, 22 (1953).
48. Williamson G. K., Smallman R. E., Acta Crystall., 7, 574 (1954).
49. Wood W. A., Wilms G. R., Journ. Inst. Metals, 75, 693 (1948).
- 50*. Эндрю Э., Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, 1957.
- 51*. Cohen M. H., Reif F., Solid State Phys., V. 5, New York, 1957, p. 321.
- 52*. Рябошапка К. П., Тихонов Л. В., ФММ, 11, 489; 12, 3 (1961).
- 53*. Пинес Б. Я., ЖТФ, 26, 2389 (1956).
- 54*. Bailey J. E., Phil. Mag., 5, 833 (1960).
- 55*. Seeger A., Journ. Appl. Phys., 30, 629 (1959).
- 56*. Миусков В. Ф., Доклад на конференции по применению рентгеновых лучей к исследованию материалов, Л., 1961.
- 57*. Бэкон Дж., Диффракция нейтронов, ИЛ, 1957.
- 58*. Atkinson H. H., Journ. Appl. Phys., 30, 637 (1959).
- 59*. Ghose A. et al., Phys., Rev., 113, 49 (1959).
- 60*. Brockhouse B. N., Phys. Rev., 111, 1273 (1958).
- 61*. Stephan W., Zs. angew. Phys., 12, 398 (1960).
- 62*. Vicena F., Чехосл. физ. журн., 5, 480 (1955).
- 63*. Rieder G., Zs. Naturforsch., 15a, 766 (1960).
- 64*. Kronmüller H., Seeger A., Journ. Phys. Chem. Solids, 12, 298 (1959—1960); 18, 93 (1961).
- 65*. Кэй Д., Лэби Т., Справочник физика-экспериментатора, ИЛ, 1949, стр. 38.
- 66*. Рид В. Т., Дислокации в кристаллах, М., 1957.

К ГЛАВЕ 17

1. Berghout C. W., Acta Metall., 6, 1 (1958).
2. Beshers D. N., Journ. Appl. Phys., 30, 252 (1959).

3. Birnbaum H., Levy M., *Acta Metall.*, 4, 84 (1956).
4. Blewitt T., *Journ. Appl. Phys.*, 28 (1957).
5. Bömmel H. E., *Phys. Rev.*, 96, 220 (1954).
6. Bömmel H. E., *Phys. Rev.*, 100, 758 (1955).
7. Bordoni P. G., *Ric. Sci.*, 19, 851 (1949).
8. Bordoni P. G., *Journ. acoust. Soc. America*, 26, 495 (1954).
9. Bordoni P. G., Nuovo M., *Nuovo Cimento*, 11, 127 (1954).
10. Bordoni P. G., Nuovo M., Verdini L., *Nuovo Cimento*, 14, 273 (1959).
11. Boulanger Ch., *Rev. Métall.*, 46, 321 (1949).
12. Childs B. G., Le Claire A. D., *Acta Metall.*, 2, 718 (1954).
13. Cochardt A. W., *Trans. AIME*, 206, 1295 (1956).
14. Cottrell A. H., Jaswon M. A., *Proc. Roy. Soc.*, A199, 104 (1949).
15. Darling H. S., *Journ. Inst. Metals*, 85, 1779 (1957).
16. Donth H., *Zs. f. Phys.*, 149, 111 (1957).
17. Dijkstra L. J., *Journ. Metals*, 1, 252 (1949).
18. Einspruch N. G., Truell R., *Phys. Rev.*, 109, 653 (1958).
19. Fast J. D., Dijkstra L. J., *Phil. techn. Rev.*, 13, 180 (1950).
20. Fast J. D., Meijering J. L., *Phil. Res. Rep.*, 8, 1 (1953).
21. Fast J. D., Verrijp M. B., *Journ. Iron Steel Inst.*, 163, 24 (1954).
22. Fast J. D., Verrijp M. B. (в печати).
23. Friedel J., *Les Dislocations*, Paris, 1957.
24. Fussfeld H. I., *Zs. Metallkunde*, 46, 501 (1954).
25. Goering W. A., Nowick A. S., *Trans. AIME*, 212, 105 (1958).
26. Gordon R. B., Nowick A. S., *Acta Metall.*, 4, 514 (1956).
27. Granato A., Hikata A., Lücke K., *Acta Metall.*, 6, 470 (1958).
28. Granato A., Lücke K., *Journ. Appl. Phys.*, 27, 583, 789 (1956).
29. Gross W., *Mathematical structures of the theories of viscoelasticity*, Paris, 1953.
30. Harper S., *Phys. Rev.*, 83, 709 (1951).
31. Hasiguti R. R., *Proc. Int. Conf. Theor. Phys.*, Kyoto and Tokyo, 1953, p. 577.
32. Hasiguti R. R., Hirai T., *Journ. Appl. Phys.*, 22, 1084 (1951).
33. Kê T. S., *Phys. Rev.*, 71, 533; 72, 41 (1947) (см. перевод в сборнике «Упругость и неупругость металлов», ИЛ, 1954).
34. Kê T. S., *Phys. Rev.*, 74, 9, 914 (1948) (см. перевод в сборнике «Упругость и неупругость металлов», ИЛ, 1954).
35. Kê T. S., *Journ. Appl. Phys.*, 21, 414 (1950) (см. перевод в сборнике «Упругость и неупругость металлов», ИЛ, 1954).
36. Kê T. S., *Journ. Metals*, 2, 575 (1950).
37. Kê T. S., Ma Y. L., *Scientia Sinica*, 5, 19 (1956).
38. Kê T. S., Tsien C. T., *Scientia Sinica*, 5, 625 (1956).
39. Kê T. S., Tsien C. T., Misk K., *Scientia Sinica*, 4, 501 (1955).
40. Kê T. S., Yang P. W., *Scientia Sinica*, 6, 623 (1957).
41. Kittel C., *Acta Metall.*, 3, 295 (1955).
42. Koehler J. S., *Imperfections in nearly perfect crystals*, New York, 1952, p. 197.
43. Köster W., *Zs. Metallkunde*, 32, 282 (1940).
44. Köster W., *Arch. Eisenh. wesen.*, 14, 274 (1940).
45. Köster W., Bangert L., Hahn R., *Arch. Eisenh. wesen.*, 25, 569, (1954).
46. Köster W., Rosenthal K., *Zs. Metallkunde*, 30, 345 (1938).
47. Le Claire A. D., Lomer W. M., *Acta Metall.*, 2, 731 (1954).
48. Lücke K., *Journ. Appl. Phys.*, 27, 1433 (1956).
49. Mason W. P., *Bell. Syst. techn. Journ.*, 34, 903 (1955).
50. Mason W. P., *Phys. Rev.*, 97, 557 (1955).
51. Meijering J. L., *La Diffusion dans les Métaux*, Eindhoven, 1957, p. 97.
52. Morse R. W., *Phys. Rev.*, 97, 1716 (1955).

53. Mott N. F., Proc. Phys. Soc., 60, 391 (1948).
54. Mott N. F., Nabarro F. R. N., Conf. on Strength of Solids, Bristol, London, 1948.
55. Niblett D. H., Wilks J., Phil. Mag., 1, 415 (1956).
56. Niblett D. H., Wilks J., Phil. Mag., 2, 1427 (1957).
57. Nowick A. S., Journ. Appl. Phys., 22, 925 (1951).
58. Nowick A. S., Progress in Metal Physics, 4, 1 (1953) (см. перевод: А. С. Н о в и к, Успехи физики металлов, т. 3, М., 1959).
59. Nowick A. S., Journ. Appl. Phys., 25, 1129 (1954).
60. Pearson W., Rotherham R. T., Journ. Metals, 8, 894 (1956).
61. Pippard A. B., Phil. Mag., 46, 1104 (1956).
62. Pippard A. B., Phil. Mag., 2, 1147 (1957).
63. Powers R. W., Doyle M. V., Acta Metall., 4, 233 (1956).
64. Розин К. М., Финкельштейн В. Н., ДАН СССР, 91, 811 (1953).
65. Sack H. S., Symp. Plastic Deform., Pittsburgh, 1950.
66. Scheil E., Reinacker G., Zs. Metallkunde, 36, 63 (1944).
67. Seeger A., Phil. Mag., 1, 651 (1956).
68. Snoek J., Physica, 8, 711 (1941).
69. Stevels J. M., Phil. Res. Rep., 5, 23 (1950).
70. Stevels J. M., Phil. Res. Rep., 6, 53 (1951).
71. Thompson D. O., Holmes D. K., Journ. Appl. Phys., 27, 713 (1956).
72. Thompson D. O., Holmes D. K., Journ. Appl. Phys., 30, 525 (1959).
73. Weertman J., Journ. Appl. Phys., 26, 202 (1955).
74. Weertman J., Journ. Appl. Phys., 28, 193 (1957).
75. Weertman J., Salkovitz E. I., Acta Metall., 3, 1 (1955).
76. Weertman J., Salkovitz E. I., Journ. Appl. Phys., 27, 1251 (1956).
77. Wert C. A., Phys. Rev., 79, 601 (1950).
78. Wert C. A., Acta Metall., 2, 361 (1954).
79. Wu T., Wang C., Scientia Sinica, 7, 1029 (1958).
80. Zener C., Phys. Rev., 60, 906 (1941).
81. Zener C., Elasticity and anelasticity of metals, Chicago, 1949 (см. перевод в сборнике «Упругость и неупругость металлов», ИЛ, 1954).
82. Zener C., Nuovo Cimento, Suppl., № 2, 560 (1958).
- 83*. Seeger A., Schiller P., Kronmüller H., Phil. Mag., 5, 833 (1960).
- 84*. Релаксационные явления в металлах и сплавах. Труды межвузовского совещания под редакцией Б. Н. Финкельштейна, М. 1960.
- 85*. Mason W. P., Journ. Acoust. Soc. Amer., 32, 458 (1960).

К ГЛАВЕ 18

1. Achter M. R., Smoluchowski R., Journ. Appl. Phys., 22, 1260 (1951).
2. Bardeen J., Herring C., Imperfections in nearly perfect crystals, New York, 1951.
3. Barnes R. S., Proc. Symposium on solid state diffusion 1958, Saclay, 1959.
4. Birchenall C. E., Metallurg. Rev., 3, 235 (1958).
5. Barrer R. M., Diffusion in and through solids, Cambridge, 1941 (см. перевод: Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ИЛ, 1948).
6. Bolk A., Thesis Delft Technical University, 1959.
7. Brinkman J. A., Phys. Rev. 93, 345 (1954).
8. Brinkman J. A., Acta Metall., 3, 140 (1955).
9. Compaan K., Haven Y., Trans. Farad. Soc., 52, 786 (1956).

10. Couling S. R. L., Smoluchowski R., Journ. Appl. Phys., 25, 1538 (1954).
11. Darby J. N., Tomizuka T., Balluffi R. W., Bull. Am. Phys. Soc., 3, 124 (1958).
12. Doo V. Y., Balluffi R. W., Acta Metall., 6, 428 (1958).
13. Dugdale H., Rep. Conf. Defects in Solids, Bristol (The Physical Society, London), 1954.
14. Fara H., Balluffi R. W., Journ. Appl. Phys., 30, 325 (1959).
15. Fisher J. C., Journ. Appl. Phys., 22, 74 (1951).
16. Frank F. C., Turnbull D., Phys. Rev., 104, 617 (1956).
17. Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H., The Theory of Rate Processes, New York, 1941 (см. перевод: С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, 1949).
18. Graf M. R., Compt. Rend., 246, 1544 (1958).
19. Guinier A., Proc. Symposium on solid state diffusion, Saclay, 1958, 1959.
20. Haynes C. W., Smoluchowski R., Acta Metall., 3, 130 (1955).
21. Hendrickson A. A., Machlin F. S., Trans. AIME, 200, 1035 (1954).
22. Heumann Th., La Diffusion dans les Métaux, Eindhoven, 1957, p. 59.
23. Hoffman R. E., Turnbull D., Journ. Appl. Phys., 22, 634 (1951).
24. Johnson R. P., Phys. Rev., 56, 814 (1939).
25. Jost W., Diffusion in solids, liquids and gases, New York, 1952.
26. Keyes R. W., Ann. Rep. Inst. Study of Metals, 1958, p. 89.
27. Kramers H. A., Physica, 7, 284 (1940).
28. Lacombe P., La Diffusion dans les Métaux, Eindhoven, 1957, p. 23.
29. Le Claire A. D., Progress in Metal Physics, 1, 306 (1949).
30. Le Claire A. D., Progress in Metal Physics, 4, 265 (1953) (см. перевод: А. Д. Ле Клер, Успехи физики металлов, т. 1, М., 1956, стр. 224).
31. Le Claire A. D., Phys. Rev., 93, 344 (1954).
32. Le Claire A. D., La Diffusion dans les Métaux, Eindhoven, 1957, p. 1.
33. Lee, Maddin R., Trans. Met. Soc. AIME, 215, 397 (1959).
34. Nachtrieb N. H., Ann. Rep. Inst. Study of Metals 1957—1958, p. 77.
35. Nowick A. S., Progress in Metal Physics, 3, 1 (1955).
36. Okkerse B., Tiedema T. J., Burgers W. G., Acta Metall., 3, 300 (1955).
37. Seith W., Diffusion in Metallen, 2nd ed., Berlin, 1955 (см. перевод: В. Зайт, Диффузия в металлах, ИЛ, 1958).
38. Seith W., Kottman A., Naturwiss., 39, 40 (1952).
39. Seith W., Heumann Th., Walther G., Naturwiss., 42, 532 (1955).
40. Seitz F., Phys. Rev., 74, 1513 (1948).
41. Seitz F., Imperfections in nearly perfect crystals, New York, 1951, p. 77.
42. Shewmon P., Journ. Chem. Phys., 29, 1032 (1958).
43. Shockley W., Phys. Rev., 91, 1563 (1953).
44. Smigelskas A. D., Kirkendall E. O., Trans. AIME, 171, 130 (1947).
45. Thomas G., Whelan M. J., Phil. Mag., 4, 511 (1959).
46. Tichelaar G. W., Lazarus D., Phys. Rev., 113, 438 (1959).
47. Turnbull D., Hoffman R. E., Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids, Bristol (The Physical Society, London), 1954.
48. Wagner C., Zs. Phys. Chem., B38, 325 (1938).
49. Yukawa S., Sinnott M., Trans. AIME, 203, 996 (1955).
- 50*. Пинес Б. Я., Очерки по металлофизике, Изд-во Харьковского университета, 1961.
- 51*. Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.

- 52*. Френкель Я. И., Собрание избранных трудов, т. 3., Изд-во АН СССР, 1959.
- 53*. Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике, М., 1946.
- 54*. Vineyard G. H., Phys. Chem. Solids., 3, 121 (1957).
- 55*. Гуров К. П., Труды института металлургии, 3, 128 (1958).
- 56*. Le Claire A. D., Lidiard A. B., Phil. Mag., 1, 518 (1956).
- 57*. Герцрикен С. Д., Дехтяр И. Я., Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе, М., 1960.
- 58*. Keyes R. W., Journ. Chem. Phys., 29, 467 (1958).
- 59*. Rathenau G. W. et al., Physica, 26, 533 (1960).
- 60*. Girifalco L. A., Grimes H. H., Phys. Rev., 121, 982 (1961).
- 61*. Levine H. S., MacCallum C. J., Journ. Appl. Phys., 31, 595 (1960).
- 62*. Whipple R. J., Phil. Mag., 45, 1225 (1954).
- 63*. Клоцман С. М., Орлов А. Н., Исследования по жаропрочным сплавам, т. IV, 1958.
- 64*. Ракин В. Г., Буйнов Н. Н., ФММ, 11, 59 (1961).
- 65*. Ромашкин Ю. П., ФТТ, 2, 3050 (1960).
- 66*. Barnes R. S., Phil. Mag., 5, 635 (1960).

К ГЛАВЕ 19

1. Amelinckx S., Physica, 23, 663 (1957).
2. Amelinckx S., Dekeyser W., Solid State Phys., v. 8, New. York. 1959, p. 441.
3. Aust K. T., Chalmers B., Proc. Roy. Soc., A204, 359 (1950).
4. Ball C. J., Hirsch P., Phil. Mag., 46, 1343 (1955); 2, 977 (1957).
5. Bell C., Cahn R. W., Proc. Roy. Soc., A239, 494 (1957).
6. Bragg W. L., Proc. Phys. Soc., 52, 54 (1940).
7. Brooks H., Seminar on Metal Interfaces (ASM).
8. Burgers J. M., Proc. Kon. Ned. Akad. Wet. Amsterdam, 42, 293, 378 (1939).
9. Burgers W. G., Proc. Phys. Soc., 52, 23 (1940).
10. Burke J. E., Turnbull D., Progress in Metal Physics, 3, 220 (1952). (см. перевод: Дж. Е. Бурке, Д. Тарнбалл, Успехи физики металлов, т. 1, М., 1956, стр. 368).
11. Cahn J. W., Hilliard J. E., Acta Metall., 6, 772 (1958).
12. Chalmers B., Progress in Metal Physics, 3, 293 (1952).
13. Cottrell A. H., Dislocations and plastic flow of crystals, Oxford, 1953 (см. перевод: А. Х. Коттрелл, Дислокации и пластическое течение в кристаллах, М., 1958).
14. Dunn C. G., Koh P. K., Metall. Trans. AIME, 212, 80 (1958).
15. Fisher J. C., Dunn C. G., Imperfections in nearly perfect crystals, New York, 1952.
16. Frank F. C., Pittsburgh Conference on plastic deformation, Washington, 1950, p. 150.
17. Frank F. C., Acta Metall., 1, 15 (1953).
18. Fullman R. L., Journ. Appl. Phys., 22, 448 (1951).
19. Hall E. O., Twinning, 1955.
20. Hirsch P., Progress in Metal Physics, 6, 236 (1956) (см. перевод: П. Б. Хирш, Успехи физики металлов, т. 3, М., 1960, стр. 238).
21. Hornstra J., Journ. Phys. Chem. Solids, 4, 129 (1959).
22. Kröner E., Kontinuum theorie der Versetzungen, Berlin, 1958.

23. Lücke K., Detert K., *Acta Metall.*, 5, 628 (1957).
24. McLean D., *Grain boundaries in metals*, Oxford, 1957 (см. перевод: Д. Мак-Лин, *Границы зерен в металлах*, М., 1960).
25. Mott N. F., *Proc. Phys. Soc.*, 60, 391 (1948).
26. Ogilvie J., *Journ. Inst. Metals*, 81, 491 (1953).
27. Parker E. R., Washburn J., *Trans. AIME*, 194, 1076 (1952).
28. Read W. T., *Dislocations in crystals*, New York, 1953 (см. перевод: В. Т. Рид, *Дислокации в кристаллах*, М., 1957).
29. Read W. T., Shockley W., *Phys. Rev.*, 78, 275 (1950).
30. Read W. T., Shockley W., *Imperfections in nearly perfect crystals*, New York, 1952.
31. Smoluchowski R., *Phys. Rev.*, 83, 69 (1951).
32. Suzuki T., *Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids*, Bristol (The Physical Society, London), 1954.
33. Teissier de Cros F., *The plasticity of metals*, Colloquium Madrid, Berlin, 1955.
34. Walter J. L., Dunn C. G., *Journ. Metals*, 10, 509 (1958).
35. Webb W. W., *Acta Metall.*, 5, 89 (1957).
36. Weinberg F., *Progress in Metal Physics*, 8, 105 (1959).
37. Wood W. A., *Journ. Inst. Metals*, 76, (1949) (серия статей).
- 38*. Мнусков В. Ф., *Итоги науки, Физико-математические науки*, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 159.
- 39*. Holländer E., *Česk. Čas. Fys.*, A11, 154 (1961).
- 40*. Holländer E., *Czech. Journ. Phys.*, 9, 754 (1959).
- 41*. Li J. C. M., *Journ. Appl. Phys.*, 32, № 4 (1961).
- 42*. Орлов А. Н., Шварте И. А., *ФММ*, 10, 492 (1960)
- 43*. Hilliard J. E., Cohen M., Averbach B. L., *Acta Met.*, 8, 26 (1960).
- 44*. Seeger A., Schottky G., *Acta Met.*, 7, 495 (1959).
- 45*. Vreeland T., *Acta Metall.*, 9, 112 (1961).
- 46*. Осипов К. А., *ДАН СССР*, 128, 284 (1958).
- 47*. Tomson P., *Acta Metall.*, 6, 23 (1958).
- 48*. Hart E. W., *Phys. Rev.*, 113, 412 (1959).
- 49*. Cahn W., Hilliard J. E., *Journ. Chem. Phys.*, 28, 258 (1958).
- 50*. Архаров В. И., *Труды ИФМ*, вып. 20, 201 (1958).
- 51*. Suzuki T., Suzuki H., *Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku*, A6, 573 (1954).
- 52*. Frank F., *Proc. Int. Conf. Theor. Phys., Kyoto, Tokyo*, 1954, p. 575.

К ГЛАВЕ 20

1. Albert P., Dimitrov C., *Compt. Rend.*, 245, 2275 (1957).
2. Assmus F., Detert K., Ibe G., *Zs. Metallkunde*, 48, 344 (1957).
3. Avrami M., *Journ. Chem. Phys.*, 7, 1103 (1939); 8, 212 (1940); 9, 177 (1941).
4. Barrett C. S., *The Structure of Metals*, New York, 1952 (см. перевод 1-го изд.: Ч. С. Барретт, *Структура металлов*, М., 1948).
5. Beck P. A., Sperry P. R., *Journ. Appl. Phys.*, 21, 450 (1950).
6. Beck P. A., *Acta Metall.*, 1, 230 (1953).
7. Beck P. A., *Advances in Physics*, 3, 245 (1954).
8. Blade J. C., Clare J. W. H., Lamb H. J., *Acta Metall.*, 7, 136 (1959).
9. Bueren H. G. van, Hornstra J., *Proc. 4th Int. Symp. Reactivity of Solids*, Amsterdam, 1960.
10. Burgers W. G., *Handbuch der Metallphysik*, 3, Pt. 2 (1941).
11. Burgers W. G., *Acta Metall.*, 1, 234 (1953).

12. Burgers W. G., Liu Y. H., Tiedema T. J., Proc. Kon. Ned. Acad. Wet., 54, 459 (1951).
13. Burgers W. G., Verbraak C. A., Acta Metall., 5, 765 (1957); см. также Verbraak C. A., Thesis, Delft, 1959.
14. Burke J. E., Trans. AIME, 180, 73 (1949).
15. Burke J. E., Turnbull D., Progress in Metal Physics, 3, 220 (1952) (см. перевод: Дж. Е. Бурке, Д. Тернбалл, Успехи физики металлов, т. 1, М., 1956, стр. 368).
16. Cahn R. W., Proc. Phys. Soc., A63, 323 (1950).
17. Coulomb P., Lacombe P., Compt. Rend., 248, 964 (1959).
18. Ewing J. A., Rosenhain W., Phil. Trans. Roy. Soc., A193, 353 (1900).
19. Fast J. D., Phil. Res. Rep. 11, 490 (1956).
20. Hollomon J., Turnbull D., Progress in Metal Physics, 4, 337 (1953) (см. перевод: Д. Н. Холломон, Д. Тернбалл, Успехи физики металлов, т. 1, М., 1956, стр. 304).
21. Johnson W. A., Mehl R. F., Trans. AIME, 135, 416 (1939).
22. Lacombe P., Beaujard G., Journ. Inst. Metals, 74, 1 (1948).
23. Lücke K., Detert K., Acta Metall., 5., 628 (1957).
24. Masing C., Zs. Metallkunde, 47, 64 (1958).
25. Meyering J. L., 2. Plansee Seminar Reutte, 1955, p. 305.
26. Mott N. F., Proc. Phys. Soc., 60, 391 (1948).
27. Rieck G. D., Acta Metall., 6, 360 (1958).
28. Turnbull D., Fisher J. C., Journ. Chem. Phys., 17, 71 (1949).
29. Walter J. L., Dunn C. G., Journ. Metals Trans. Metall. Soc. AIME, 215, 465 (1959).
- 30*. Zs. Metallkunde, 52, №1(1961).
- 31*. Chaudron G., Nature, 174, 923 (1954).
- 32*. Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.

К Г Л А В Е 21

1. Aarts W. M., Houston-McMillan A. S., South African Journ. Sci., 53, 88 (1956).
2. Albert P., Dimitrov O., Compt. Rend., 275, 681 (1957).
3. Aronin L. R., Journ. Appl. Phys., 25, 344 (1954).
4. Barrett C. S., Phase Transformations in Solids, New York, 1951, p. 343.
5. Barrett C. S., The Structure of Metals, New York, 1953.
6. Barrett C. S., Acta Metall., 6., 156 (1958).
7. Barrett C. S., Kaiser H. F., Mehl R. F., Trans. AIME, 117, 39 (1935).
8. Barrett C. S., Trautz O. R., Trans. AIME, 175, 579 (1948).
9. Blade J. C., Clare J. W. H., Lamb H. J., Acta Metall., 7, 136 (1959).
10. Bowles J. S., Mackenzie J. K., Acta Metall., 2, 129 (1954); 3, 224 (1955).
11. Brinkman J. A., Dixon C. S., Meechan C. J., Acta Metall., 2, 38 (1954).
12. Cohen M., Phase Transformations in Solids, New York, 1951, p. 588.
13. Cohen M., Trans. Metall. Soc. AIME, 212, 171 (1958).
14. Cottrell A. H., Brit. Journ. Appl. Phys., Suppl. (1956); см. также De Ingenieur, No. 49 (1957).
15. Chaudron G., Nature, 174, 923 (1954).
16. Denney J. M., Acta Metall., 4, 586 (1956).

17. Dugdale K., Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids Bristol (The Physical Society, London), 1954.
18. Frank F. C., Acta Metall., 1, 15 (1953).
19. Franz E., Kröner E., Zs. Metallkunde, 46, 639 (1955).
20. Friedel J., Les Dislocations, Paris, 1956.
21. Fullman R., Journ. Appl. Phys., 21, 1069 (1950); 22, 448, 456 (1951).
22. Glen W., Advances in Physics, 4, 381 (1955).
23. Guinier A., Nature, 142, 569 (1938); Compt. Rend. 206, 1641 (1938).
24. Guinier A., Trans. AIME, 206, 621 (1956).
25. Hardy H. K., Heal T. J., Progress in Metal Physics, 4, 143 (1954) (см. перевод: Г. К. Харди, Т. Дж. Хилл, Успехи физики металлов, т. 2, М., 1958, стр. 285).
26. Institute of Metals, Symposium on Mechanism of Phase Transformations in Metals, London, 1955.
27. Jagodzinski H., Laves F., Zs. Metallkunde, 40, 296 (1949).
28. Kaufman L., Cohen M., Progress in Metal Physics, 7, 165 (1959).
29. Köster W. et al., Zs. Metallkunde (1954).
30. Masing G., Lehrbuch der Metallphysik, Berlin, 1952.
31. Okkerse B., Gonser U., Phys. Rev., 105, 756 (1957); Journ. Phys. Chem. Solids, 7, 55 (1958).
32. Phase Transformations in Metals, London, 1956.
33. Phase Transformations in Solids, New York, 1951.
34. Preston J., Proc. Roy. Soc., A167, 526 (1938); Phil. Mag., 26, 855 (1938); Nature, 142, 570 (1938).
35. Seeger A., Zs. Metallkunde, 44, 247 (1953).
36. Seitz F., Koehler J. S., Solid State Phys., V. 2, New York, 1956, p. 307.
37. Siegel S., Phys. Rev. 75, 1823 (1949).
38. Siegel S., Phase Transformations in Solids, New York, 1951, p. 366.
39. Sorbo W. de, Turnbull D., Acta Metall., 4, 495 (1956).
40. Verbraak C. A., Thesis Delft Techn. Univ., 1959.
41. Wilsdorf H., Zs. Metallkunde, 45, 14 (1954).
- 42*. Marcinkowski M. J. a. o., Acta Metall., 9, 129, 764 (1961); Phil. Mag., 6, 871 (1961).

К Г Л А Б Е 22

1. Averbach B. L., Felbeck D. K., Hahn G. T., Thomas D. A., Fracture, New York, 1960.
2. Bullen F. P., Head A. K., Wood W. A., Proc. Roy. Soc., A216, 332 (1953).
3. Chang H. C., Grant N. J., Journ. Metals, 8, 544, 1241 (1956).
4. Chen C. W., Machlin E. S., Acta Metall., 4, 655 (1956).
5. Cottrell A. H., Trans. Metall. Soc. AIME, 212, 192 (1958).
6. Cottrell A. H., Hull D., Proc. Roy. Soc., A242, 211 (1957).
7. Fisher J. C., Acta Metall., 3, 109 (1955).
8. Friedel J., Les Dislocations, Paris, 1956.
9. Fujita T., Sci. Res. Rep. Tohoku Univ., 6, 565 (1954).
10. Gilman J. J., Trans. AIME, 209, 449 (1957).
11. Griffith A. A., Phil. Trans. Roy. Soc., A221, 163 (1920).
12. Head A. K., Journ. Mech. Phys. Solids, 1, 134 (1952).
13. Johnston W., Gilman J. J., Journ. Appl. Phys., 30, 129 (1959).
14. McCammon R. D., Rosenberg H. M., Proc. Roy. Soc., A242, 203 (1957).
15. Mott N. F., Deformation and flow of solids, Madrid, Berlin, 1955.

16. Mott N. F., *Acta Metall.*, 6, 195 (1958).
17. Petch N. J., *Journ. Iron Steel Inst.*, 173, 25 (1953).
18. Petch N. J., *Progress in Metal Physics*, 5, 1 (1954) (см. перевод: Н. Дж. Петч, *Успехи физики металлов*, т. 2, М., 1958, стр. 7).
19. Segall R. L., Partridge P. G., *Phil. Mag.*, 4, 912 (1959).
20. Stroh A. N., *Proc. Roy. Soc.*, A223, 404 (1954); A232, 548 (1955).
21. Stroh A. N., *Advances in Physics*, 6, 418 (1958).
22. Stroh A. N., *Phil. Mag.*, 3, 597 (1958).
23. Thompson N., Wadsworth N. J., *Advances in Physics*, 7, 72 (1958).
24. Vacancies and other Point Defects in Metals and Alloys, London, 1958 (см. перевод в сборнике «Вакансии и другие точечные дефекты в металлах и сплавах», М., 1961).
- 25* Инденбом В. Л., *ФТТ*, 3, 2071 (1961).

К ГЛАВЕ 23

1. Amelinckx S., Bontinck W., Dekeyser W., Seitz F., *Phil. Mag.*, 2, 355 (1957).
2. Brenner S. S., *Growth and Perfection of Crystals*, New York, 1958, p. 157.
3. Dekeyser W., Amelinckx S., *La Croissance des Cristaux*, 1956.
4. Eshelby J. D., *Phys. Rev.*, 91, 755 (1953).
5. Frank F. C., *Advances in Physics*, 1, 91 (1952).
6. Frank F. C., *Phil. Mag.*, 44, 857 (1954).
7. Frank F. C., *Growth and Perfection of Crystals*, New York, 1958, p. 1.
8. Frank F. C., van der Merwe J. H., *Proc. Roy. Soc.*, A198, 205 (1949).
9. *Growth and Perfection of Crystals*, New York, 1958.
10. Nabarro F. R. N., Jackson P. J., *Growth and Perfection of Crystals*, New York, 1958, p. 11.
11. Peach M. O., *Journ. Appl. Phys.*, 23, 401 (1952).
12. Pearson G., Read W. T., Feldman W. L., *Acta Metall.*, 5, 18 (1957).
13. Sears G. W., *Acta Metall.*, 3, 361, 367 (1955).
14. Verma R., *Dislocations and crystal growth*, London, 1955 (см. перевод: А. Варма, *Рост кристаллов и дислокации*, ИЛ, 1958).
15. Volmer M., Schultze W., *Zs. Phys. Chem.*, A156, 1 (1931).
- 16*. Леммлейн Г. Г., *Вестник АН СССР*, (4), 119 (1945).
- 17*. *Дислокации и механические свойства кристаллов*, ИЛ, 1960, стр. 413.
- 18*. Надгорный Э. М., Осипьян Ю. А., Перкас М. Д., Розенберг В. М., *УФН*, 67, 625 (1959).
- 19*. Надгорный Э. М., *УФН*, 77, 201 (1962).
- 20*. Price P. B., *Phil. Mag.*, 5, 873 (1960).
- 21*. *Элементарные процессы роста кристаллов*, ИЛ, 1959.

К ГЛАВЕ 24

1. Amelinckx S., *Nuovo Cimento, Supl.*, № 2, 569 (1958).
2. Aschner J. F., *Thesis Univ. Illinois*, 1954.
3. Brouwer G., *Phil. Res. Rep.*, 9, 366 (1954).
4. Compaan K., Haven Y., *Trans. Farad. Soc.*, 52, 786 (1956).
5. Etzel H. W., Maurer R. J., *Journ. Chem. Phys.*, 18, 1003 (1950).
6. Fumi F. G., Tosi M. P., *Trans. Farad. Soc.*, 53, 191 (1957).
7. Friauf R. J., *Phys. Rev.*, 105, 843 (1957).

8. Haven Y., Rec. Trav. Chim., 69, 1259 (1950).
9. Kelting H., Witt H., Zs. f. Phys., 126, 697 (1949).
10. Kröger F. A., Vink H. J., Solid State Phys., V. 3, New York, 1955, p. 307.
11. Kröger F. A., Vink H. J., Halbleiter und Phosphore, Braunschweig, 1958, p. 17.
12. Kronberg M. L., Acta Metall., 5, 507 (1957).
13. Kurusowa T., Journ. Phys. Soc. Japan, 13, 153 (1958).
14. Mott N. F., Gurney R. W., Electronic processes in ionic crystals, 2nd ed., Oxford, 1946, Ch. I, II (см. перевод: Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950).
15. Mott N. F., Littleton M. J., Trans. Farad. Soc., 34, 485 (1938).
16. Pratt P. L., Rep. Conf. on Defects in Cryst. Solids, Bristol, London, 1954, p. 402.
17. Pratt P. L., Vacancies and other Point Defects, London, 1958 (см. перевод в сборнике «Вакансии и другие точечные дефекты в металлах», М., 1961).
18. Schamp H. W., Katz E., Phys. Rev., 94, 828 (1954).
19. Seeger A., Handbuch der Physik, Bd. VII, Berlin, 1956, Teil 1.
20. Seitz F., Rev. Mod. Phys., 18, 384 (1946).
21. Seitz F., Rev. Mod. Phys., 26, 7 (1954).
22. Stasiw O., Elektronen und Ionenprozesse in Ionenkristallen, Berlin, 1959.
23. Verwey E. J. W., Haayman P. W., Romeyn F. C., van Oosterhout G. W., Phil. Res. Rep., 5, 173 (1950).
24. Wagner J., Hantelmann P., Journ. Chem. Phys., 18, 72 (1950).
- 25*. Amelinckx S., Delavignette P., Journ. Appl. Phys., 32, 331 (1961).

К Г Л А В Е 25

1. Bassani F., Fumi F. G., Nuovo Cimento, 11, 274 (1954).
2. Bassani F., Thomson R., Phys. Rev., 102, 1264 (1956).
3. Breckenridge R. G., Imperfections in nearly perfect crystals, New York, 1952, p. 219.
4. Caffyn J. E., Goodfellow T. L., Nature, 176, 878 (1955).
5. Compaan K., Haven Y., Trans. Farad. Soc., 52, 786 (1956).
6. Compton D. W., Maurer R. J., Journ. Phys. Chem. Solids, 1, 191 (1956).
7. Etzel H. W., Maurer R. J., Journ. Chem. Phys., 18, 1003 (1950).
8. Fishbach D. E., Nowick A. S., Journ. Phys. Chem. Solids, 5, 302 (1958).
9. Friauf R. J., Phys. Rev., 105, 843 (1957).
10. Fröhlich H., Theory of dielectrics, Oxford, 1949 (см. перевод Г. Фрёлых «Теория диэлектриков», ИЛ, 1960).
11. Gordon R. B., Nowick A. S., Acta Metall., 4, 514 (1956).
12. Gyulai Z., Hartly D., Zs. f. Phys., 51, 378 (1928).
13. Haven Y., Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids, Bristol, 1954, p. 261 (The Physical Society, London).
14. Hove J., Phys. Rev., 102, 915 (1956).
15. Itoh N., Suita T., Journ. Phys. Soc. Japan, 12, 214 (1957).
16. Lidiard A. B., Handbuch der Physik, Bd. XX, Berlin, 1957 (см. перевод: А. Лидьярд, Ионная проводимость в кристаллах, ИЛ, 1962).
17. Marother D. E., Crookes H. N., Maurer R. J., Journ. Chem. Phys., 18, 1231 (1950).
18. Pratt P. L., Vacancies and other Point Defects in Metals, London, 1958 (см. перевод в сборнике «Вакансии и другие точечные дефекты в металлах и сплавах», М., 1961).
19. Seitz F., Rev. Mod. Phys., 26, 7 (1954).
20. Witt H., Zs. f. Phys., 134, 1170 (1953).

- 21*. Sproull R. L., *Phil. Mag.*, 5, 815 (1960).
 22*. Remaut J., Vennik J., Amelinckx S., *Journ. Phys. Chem. Solids*, 16, 158 (1960).
 23*. Rueda F., Dekeyser W., *Phil. Mag.*, 6, 359 (1961).
 24*. Степанов А. В., *Zs. f. Phys.*, 81, 560 (1933).

К ГЛАВЕ 26

1. Apker L., Taft E., *Imperfections in nearly perfect crystals*, New York, 1952, p. 247.
2. Boer J. H. de, *Rec. Trav. Chim. Pays. Bas.*, 36, 301 (1937).
3. Castner T. G., Känzig W., *Journ. Phys. Chem. Solids*, 3, 178 (1957).
4. Compton W. D., Maurer R. J., *Journ. Phys. Chem. Solids*, 1, 191 (1956).
5. Doorn C. Z. van, *Phil. Res. Rep.*, 12, 309 (1957).
6. Doorn C. Z. van, Haven Y., *Phys. Rev.*, 100, 753 (1955).
7. Doorn C. Z. van, Haven Y., *Phil. Res. Rep.*, 11, 479 (1956).
8. Känzig W., *Phys. Rev.*, 99, 1890 (1955).
9. Konitzer W., Markham J., *Phys. Rev.*, 107, 685 (1957).
10. Mollwo E., *Nachr. Akad. Göttingen*, 1935, p. 215.
11. Pick H., *Nuovo Cimento, Suppl. VII*, № 2, 498 (1958).
12. Seitz F., *Rev. Mod. Phys.*, 26, 7 (1954).
13. Ueta M., *Journ. Phys. Soc. Japan*, 7, 107 (1952).
14. Varley J. H. O., *Journ. Nucl. Energy*, 1, 130 (1954).
15. Volger J., *Progress in Semiconductors*, 4, 1960.
16. Woodruff T. O., Känzig W., *Journ. Phys. Chem. Solids*, 5, 268 (1958).
- 17*. Шмит О. А., *ЖОС*, 2, 755 (1957).
- 18*. Lambe J., Compton W., *Phys. Rev.*, 106, 684 (1957) (см. перевод в сборнике «Центры окраски», ИЛ, 1958).
- 19*. Kanazaki H., *Phys. Rev.*, 110, 1063 (1958).
- 20*. Феофилов П. П., *УФН*, 58, 69 (1956).
- 21*. Каплянский А. А., *Изв. АН СССР, серия физ.*, 25, 20 (1961).
- 22*. Феофилов П. П., *ДАН СССР*, 92, 545, 743 (1953).
- 23*. Каплянский А. А., *Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys.*, Prague, 1961, p. 356.
- 24*. Compton W., Klick C., *Phys. Rev.*, 110, 349 (1958).
- 25*. Ishiguro M., Sugioka E., Takeuchi N., *Journ. Phys. Soc. Japan*, 15, 1302 (1960).
- 26*. Remaut G., Dekeyser W., *Physica*, 24, 20 (1958).

К ГЛАВЕ 27

1. Amelinckx S., *Dislocations and the mechanical properties of crystals*, New York, 1957, p. 3 (см. перевод в сборнике «Дислокации и механические свойства кристаллов», ИЛ, 1960).
2. Amelinckx S., Bontinck W., *Acta Metall.*, 5, 435 (1957).
3. Bueren H. G. van, *Physica*, 25, 775 (1959).
4. Caffyn J. E., Goodfellow T. E., *Nature*, 176, 878 (1955).
5. Dekeyser W., Amelinckx S., Bontinck W., Seitz F., *Phil. Mag.*, 2, 355 (1957).
6. Dexter D. L., *Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids*, Bristol (The Physical Society, London), 1954.

7. Ditchburn, Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids, Bristol (The Physical Society, London) 1954.
8. Eshelby J. D., Newey C. W. A., Pratt P. L., Phil. Mag., 3, 75 (1958).
9. Frankl D. R., Phys. Rev., 92, 57 (1953).
10. Gilman J. J., Johnston W. G., Dislocations and the mechanical properties of crystals, New York, 1957, p. 116 (см. перевод в сборнике «Дислокации и механические свойства кристаллов», ИЛ, 1960).
11. Gilman J. J., Johnston W. G., Journ. Appl. Phys., 30, 150 (1959).
12. Gordon R. B., Nowick A. S., Phys. Rev., 101, 977 (1956).
13. Gordon R. B., Nowick A. S., Acta Metall., 4, 514 (1956).
14. Hedges A., Mitchell D., Phil. Mag., 44, 223, 357 (1953).
15. Ishiguro M., Oda F., Fujino T., Phys. Rev., 95, 1347 (1954).
16. Иоффе А. Ф., Кирпичева М. В., Левитская М. А., Zs. f. Phys., 22, 286 (1924).
17. Kanzaki H., Journ. Phys. Soc. Japan, 10, 663 (1955).
18. Kanzaki H., Journ. Phys. Soc. Japan, 11, 120 (1956).
19. Kobayashi H., Phys. Rev., 102, 348 (1956).
20. Kurnick S. W., Journ. Chem. Phys., 20, 218 (1952).
21. Leider H. R., Phys. Rev., 110, 990 (1958).
22. Lidiard A. B., Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids, Bristol (The Physical Society, London), 1954.
23. Mitchell J. W., Dislocations and the mechanical properties of crystals, New York, 1957, p. 69 (см. перевод в сборнике «Дислокации и механические свойства кристаллов», ИЛ, 1960).
24. Mitchell J. W., Rigden W., Phil. Mag., 2, 941 (1957).
25. Moeller R. D., Schonfeld F. W., Tipton C. R., Weber J. T., Trans. ASM, 43, 39 (1951).
26. Nye J. F., Proc. Roy. Soc., A198, 190 (1949).
27. Nye J. F., Sprackling, Phil. Mag., 2, 772 (1957).
28. Pratt P. L., Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids, Bristol (The Physical Society, London), 1954.
29. Pratt P. L., Vacancies and other Point Defects in Metals, London, 1957 (см. перевод в сборнике «Вакансии и другие точечные дефекты в металлах и сплавах», М., 1961).
30. Rüchardt, Phys. Rev., 103, 873 (1956).
31. Schmid E., Boas W., Metallplastizität, Berlin, 1935.
32. Seitz F., Rev. Mod. Phys., 26, 7 (1954).
33. Seitz F., Koehler J. S., Solid State Phys., V. 2, New York, 1956, p. 307.
34. Smakula, Klein, Phys. Rev., 84, 1043 (1951).
35. Suzuki T., Dislocations and the mechanical properties of crystals, New York, 1957, p. 215 (см. перевод в сборнике «Дислокации и механические свойства кристаллов», ИЛ, 1960).
36. Ueta M., Känzig W., Phys. Rev., 94, 1390 (1954).
37. Washburn J., Gorum A. E., Parker E. R., Trans. Met. Soc. AIME, 215, 230 (1959).
- 38*. Степанов А. В., Sow. Phys., 6, 312 (1932); 8, 25 (1935).
- 39*. Степанов А. В., ЖТФ, 19, 205 (1949).
- 40*. Некоторые вопросы физики пластичности кристаллов, М., 1960.
- 41*. Классен-Неклюдова М. В., Механическое двойникование кристаллов, М., 1960.
- 42*. Дислокации и механические свойства кристаллов, ИЛ, 1960, стр. 438.
- 43*. Johnston W. G., Gilman J. J., Journ. Appl. Phys., 31, 632 (1960).
- 44*. Amelinckx S., et al Phil. Mag., 2, 365 (1957).

К ГЛАВЕ 28

1. Shockley W., *Electrons and holes in semiconductors*, New York, 1950 (см. перевод: В. Шокли, *Теория электронных полупроводников*, ИЛ, 1953).
2. Fan H. Y., *Valence semiconductors*, in *Solid State Phys.*, V. 1, New York, 1955, p. 283.
3. Bardeen J., Shockley W., *Phys. Rev.*, 80, 72 (1950).
4. Bell C. R., Hogarth C., *Journ. Electronics and Control*, 3, 455 (1956).
5. Debye P. P., Conwell E. M., *Phys. Rev.*, 93, 693 (1954).
6. Dexter J. L., Seitz F., *Phys. Rev.*, 86, 964 (1952).
7. Herring C., Vogt E., *Phys. Rev.*, 101, 944 (1956).
8. Penning P., *Phil. Res. Rep.*, 13, 17 (1958).
9. Read W. T., *Phil. Mag.*, 45, 775 (1954).
10. Reiss H., Fuller C. S., Morin F. J., *Bell Syst. Techn. Journ.*, 35, 535 (1956).
- 11*. Иоффе А. Ф., *Физика полупроводников*, М., 1957.

К ГЛАВЕ 29

1. Dash W. C., *Growth and Perfection of Crystals*, New York, 1959.
2. Haasen P., *Acta Metall.*, 5, 598 (1957).
3. Haasen P., Seeger A., *Halbleiterprobleme IV*, Braunschweig, 1958.
4. Hornstra J., *Journ. Phys. Chem. Solids*, 5, 129 (1958).
5. Bueren H. G. van, Hornstra J., Penning P., *Nuovo Cimento, Suppl.*, 2 (1958).
6. Hornstra J., *Physica*, 25, 409 (1959).
7. Kaiser W., Keck P. H., Lange C. F., *Phys. Rev.*, 101, 1264 (1956).
8. Kronberg M. L., *Journ. Nucl. Mat.*, 1, 85 (1959).
9. Vogel F. L., *Acta Metall.*, 3, 245 (1955).
- 10*. Инденбом В. Л., Никитенко В. И., Милевский Л. С., ФТТ, 4, 231 (1962).

К ГЛАВЕ 30

1. Bardsley W., *Progress in Semiconductors*, 4, 154 (1960).
2. Bemski G., *Proc. Inst. Radio Eng.*, 46, 990 (1957).
3. Bemski G., Augustyniak W. M., *Phys. Rev.*, 108, 645 (1957).
4. Billig E., *Proc. Roy. Soc.*, A235, 37 (1956).
5. Bueren H. G. van, *Physica*, 24, 831 (1958); 25, 775 (1959).
6. Bueren H. G. van, Hornstra J., Penning P., *Nuovo Cimento, Suppl.*, VII, № 2 (1958).
7. Bullough R., *Proc. Roy. Soc.*, A241, 568 (1957).
8. Bullough R., Bilby B. A., *Proc. Phys. Soc.*, B69, 1276 (1956).
9. Carreker R. P., *Journ. Metals, Suppl.*, 8, 111 (1956).
10. Chang J., *Journ. Appl. Phys.*, 28, 385 (1957).
11. Churchman A. T., Geach G. A., Winston J., *Proc. Roy. Soc.*, A238, 194 (1956).
12. Cleland J. W., Crawford J., *Phys. Rev.*, 95, 1177 (1954).
13. Dash W. C., *Journ. Appl. Phys.*, 27, 1193 (1956).
14. Dexter D. L., Seitz F., *Phys. Rev.*, 86, 964 (1952).
15. Fan H. Y., Lark-Horovitz L., *Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids*, Bristol (The Physical Society, London), 1955.

16. Fan H. Y., Lark-Horovitz L., Semiconductor Conference at Garmisch-Partenkirchen, 1957.
17. Fisher J. C., Trans. Am. Soc. Metals, **47**, 451 (1955).
18. Fletcher R. C., Brown W. L., Phys. Rev., **92**, 585, 591 (1953).
19. Frank F. C., Stroh A. N., Proc. Phys. Soc., **B65**, 295 (1952).
20. Gallagher C. J., Phys. Rev., **88**, 721 (1952).
21. Gilman J., Jonston W. G., Journ. Appl. Phys., **29**, 110 (1958).
22. Greiner E. S., Journ. Metals, Suppl., **7**, 283 (1955).
23. Greiner E. S., Ellis W. C., Bell Lab. Rep., **34**, 403 (1955).
24. Haasen P., Acta Metall., **5**, 598 (1957).
25. Haasen P., Seeger A., Halbleiterprobleme IV, Braunschweig, 1958.
26. Hasiguti R. R., Matsuura E., Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 1347 (1957).
27. Kurtz A. D., Kulin S. A., Averbach B. L., Phys. Rev., **101**, 1285 (1956).
28. Letaw H., Journ. Phys. Chem. Solids, **1**, 100 (1956).
29. Logan R. A., Phys. Rev., **101**, 1455 (1956).
30. McKelvey J. P., Phys. Rev., **106**, 910 (1957).
31. Morrison S. R., Phys. Rev., **104**, 619 (1956).
32. Okada T., Journ. Phys. Soc. Japan, **10**, 1110 (1955).
33. Patel J. R., Alexander W., Acta Metall., **4**, 385 (1956).
34. Pearson G. L., Read W. T., Feldmann W. L., Acta Metall., **5**, 181 (1957).
35. Pearson G. L., Read W. T., Morin F. J., Phys. Rev., **93**, 666 (1953).
36. Penning P., Phys. Rev., **110**, 586 (1958); Phil. Res. Rep., **13**, 79 (1958).
37. Penning P., de Wind G., Physica, **25**, 760 (1959).
38. Read W. T., Acta Metall., **5**, 83' (1957).
39. Reed B., Weinrich O. A., Mataré H. F., Phys. Rev., **113**, 454 (1959).
40. Roth L., Taylor W. E., Proc. IRE, **40**, 1338 (1952).
41. Seeger A., Solid State Physics in Electronics and Telecommunication, **V. 1**, New York, 1959.
42. Seitz F., Koehler J. S., Solid State Phys., **V. 2**, New York, 1956, p. 304.
43. Treuting R. G., Journ. Metals, **4**, 1044 (1952).
44. Treuting R. G., Journ. Metals, Suppl., **7**, 1027 (1955).
45. Tweet A. G., Phys. Rev., **99**, 1245 (1955); **106**, 221 (1957).
46. Vogel F. L., Journ. Metals, Suppl., **8**, 946 (1956).
47. Wertheim K., Pearson G. L., Bull. Am. Phys. Soc., November, 331 (1956).
- 48*. Говорков В. Г., Перель В. Р., ФТТ, **3**, 5, 1324 (1961).
- 49*. Говорков В. Г., Кристаллография, **6**, 5, 789 (1961).
- 50*. Класен-Неклюдова М. В., Механическое двойникование кристаллов, М., 1960.
- 51*. Rosi F. D., RFA Revue, **19**, 349 (1958).

К ГЛАВЕ 31

1. Baker W., Slifkin L., Marx W., Journ. Appl. Phys., **24**, 1331 (1953).
2. Dash W. C., Journ. Appl. Phys., **27**, 1193 (1956).
3. Frank F. C., Turnbull D., Phys. Rev., **104**, 617 (1956).
4. Fuller C. S., Ditzenberger J. A., Journ. Appl. Phys., **28**, 40 (1957).
5. Fuller C. S., Ditzenberger J. A., Wolfstirn V. B., Phys. Rev., **93**, 1182 (1954).
6. Granato A., Lücke K., Journ. Appl. Phys., **27**, 583, 789 (1956).
7. Granato A., Truell R., Journ. Appl. Phys., **27**, 1219 (1956).

8. Kessler J. O., Phys. Rev., **106**, 646, 654 (1957).
9. Letaw H., Portnoy W. M., Slifkin L., Phys. Rev., **102**, 636 (1956).
10. Letaw H., Portnoy W. M., Slifkin L., Journ. Phys., Chem. Solids, **1**, 100 (1956).
11. Logan R. A., Phys. Rev., **101**, 1455 (1956).
12. Maesen F. van der, Brenkman J. A., Journ. Electrochem. Soc., **102**, 229 (1955).
13. Morin F. J., Reiss H., Journ. Phys. Chem. Solids, **3**, 196 (1957).
14. Penning P., Phil. Res. Rep., **13**, 17 (1958).
15. Penning P., Phys. Rev., **110**, 586 (1958).
16. Seeger A., Solid State Physics in Electronics and Telecommunications, V. 1 New York, 1959.
17. Southgate P. D., Proc. Phys. Soc., **B70**, 804 (1957).
18. Southgate P. D., (в печати).
19. Teutonico L. J., Granato A., Truett R., Phys. Rev., **103**, 832 (1956).
20. Tweet A. G., Phys. Rev., **106**, 224 (1957).
- 21*. Болтакс Б. И., Диффузия в полупроводниках, М., 1961.
- 22*. Suklin, Journ. Phys. Chem. Solids, **18**, 290 (1960).

АНГЛО-РУССКИЙ СЛОВАРЬ НЕКОТОРЫХ ТЕРМИНОВ
ТЕОРИИ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ¹⁾.

Array of dislocations	строй (ряды) дислокаций
Bad material	испорченный (плохой) материал
Bent dislocation	изогнутая дислокация
Burgers circuit	контур Бюргерса
Burgers vector	вектор Бюргерса
Climb	переползание
Closure failure	невязка (в контуре Бюргерса)
Cold work	наклеп
Core	ядро
Cross slip	поперечное скольжение
Curved dislocation line	искривленная линия дислокации
Dangling bond	ненасыщенная связь
Delayed yield	задержанное течение
Dislocation line	линия дислокации
Dislocation loop	дислокационная петля
Displacement spike	пик смещения
Distribution of dislocations	распределение дислокаций
Double jog	двойная ступенька
Double kink	двойной перегиб (в дислокации)
Easy glide	легкое скольжение
Edge dislocation	краевая дислокация
Extended dislocation	растянутая (расщепленная) дислокация
Extra plane	лишняя плоскость
Flow stress	деформирующее напряжение, напряже- ние пластического течения
Force on dislocation	сила, действующая на дислокацию
Good material	хороший материал
Half dislocation	половинная дислокация, полудислока- ция
Half jog	половинная ступенька, полуступенька
Helical dislocation	геликоидальная дислокация
Imperfect material	несовершенный материал
Jog	ступенька
Kink	перегиб (в дислокации), уступ (на сту- пеньке на поверхности кристалла), сброс (в линии скольжения)
Kink band	полоса сброса
Locking of dislocation	закрепление дислокации
Mixed dislocation	смешанная дислокация
Multiple dislocation	кратная дислокация (вектор Бюргерса, кратный единичному)
Multiple slip	множественное скольжение
Multiplication of dislocation	размножение дислокаций
Network of dislocations	сетка дислокаций
Node	узел (в сетке дислокаций)
Order-disorder transformation	упорядочение
Paired dislocation	парная дислокация (в упорядоченных сплавах)
Partial dislocation	частичная дислокация
Perfect dislocation	полная дислокация

¹⁾ Словарь рекомендован Ленинградским семинаром по теории дислокаций [УФН, 64, 789 (1958)] и дополнен редакторами перевода.

Perfect material	совершенный материал
Pile up, piling up	скопление
Prismatic dislocation	призматическая дислокация
Screw dislocation	винтовая дислокация
Sessile dislocation	сидячая дислокация
Shear stress	касательное (скальвающее) напряжение
Single dislocation	одиночная дислокация
Single slip	одиночное скольжение
Splitting of dislocation	расщепление дислокации
Stacking fault	дефект упаковки
Stacking order	порядок упаковки
Strength of dislocation	величина дислокации (модуль вектора Бюргерса)
Stress-strain curve	кривая деформации
Superextended dislocation	парная дислокация (в упорядоченном сплаве)
Surface dislocation	поверхностная дислокация
Thermal spike	термический пик
Tilt boundary	граница наклонная (граница наклона)
Twinning dislocation	двойникующая дислокация
Twist boundary	граница кручения
Unit dislocation	единичная дислокация (с единичным вектором Бюргерса)
Upper (lower) yield point	верхний (нижний) предел текучести, порог текучести
Wedge dislocation	клиновья дислокация
Width of dislocation	ширина дислокации
Yield stress	деформирующее напряжение, напряжение пластического течения, предел текучести.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аблес (Abeles F.) 109
 Авербах (Averbach B. L.) 269
 Авраами (Avrami M.) 372
 Адамс (Adams M. A.) 153, 154
 Александер (Alexander W.) 498—500, 508
 Альбер (Albert P.) 373
 Амелинкс (Amelinckx S.) 9, 68, 188, 356, 361, 410, 413, 433, 468, 469
 Андраде (Andrade E. N.) 193, 207, 208
 Апкер (Apker L.) 356
 Ардли (Ardley G. W.) 185
 Аронин (Aronin L. R.) 395
 Архаров В. И. 367.
 Аткинсон (Atkinson H. H.) 276
 Ауст (Aust K. T.) 363
 Ахтер (Achter M. R.) 349, 351
- Бакли (Buckley S. N.) 203—205
 Баллуффи (Balluffi R. W.) 250, 252, 339, 344
 Бардин (Bardeen J.) 339, 476
 Бардсли (Bardsley W.) 516
 Барретт (Barrett C. S.) 113, 118, 126, 187, 215, 216, 385, 392
 Бассани (Bassani F.) 439
 Бауэрли (Bauerle J. E.) 233, 235, 242
 Бейкер (Baker W.) 529
 Бейли (Bailey J. E.) 275
 Бек (Beck P. A.) 189, 192, 370
 Белл К. (Bell C. R.) 364
 Белл Р. (Bell R. L.) 215
 Бемский (Bemski G.) 519
 Бернбаум (Birnbaum H. K.) 9
 Бернер (Berner R.) 142
 Бёммель (Bömmel H. E.) 330
 Бивер (Bever M. B.) 249
 Билби (Bilby B. A.) 61, 62, 93, 97, 157, 159, 166, 178, 179, 214, 215
 Биллиг (Billig E.) 72, 501
 Биллингтон (Billington J.) 221
 Бир (Bear I. J.) 156
 Бирченколл (Birchenall C. E.) 340
 Бишерс (Beshers D. N.) 305
 Бишоп (Bishop J. F.) 209, 210
 Бланк (Blank H.) 194
 Блатт (Blatt F. J.) 109, 110
 Блейд (Blade J. C.) 373
 Блин (Blin) 276, 283
 Блумберген (Bloembergen N.) 262
 Блюитт (Blewitt T. H.) 238, 240, 242, 253, 256, 260
 Боас (Boas W.) 118, 124, 211
 Боголюбов Н. Н. 336
- Божар (Beaujard G.) 378
 Болк (Bolk A.) 345
 Болл (Ball C.) 361
 Болтакс Б. И. 521
 Бонтинк (Bontinck W.) 469
 Бор (Bohr N.) 221
 Бордони (Bordoni P. G.) 297, 300, 330
 Борманн (Bormann G.) 277
 Борн (Born M.) 15, 24, 25
 Браувер (Brouwer G.) 424
 Браун (Brown W. F.) 284
 Бренкман (Brenkman J. A.) 521
 Бриллиантов Н. А. 460
 Бринкман (Brinkmann J. A.) 230, 250, 255, 340, 343
 Бросс (Bross H.) 66
 Брукс (Brooks H.) 363
 Брум (Broom T.) 238, 250
 Брэгг (Bragg W. L.) 267, 357
 Брэдшоу (Bradshaw F. J.) 242
 Буйнов Н. Н. 353
 Буланже (Boulanger Ch.) 201, 302, 323
 Буллоу (Bullough R.) 93, 510
 Бурке (Burke J. E.) 363, 370, 373, 374
 Бэкон (Bacon G. E.) 279—281
 Бэррер (Barrer R. M.) 340
 Бюргерс В. (Burgers W. G.) 357, 370, 378, 381
 Бюргерс Дж. (Burgers J. M.) 52, 55, 91, 125, 357
- Вайнгартен (Weingarten G.) 97
 Вайэтт (Wyatt D. H.) 195—197
 Вальтер (Walter J. L.) 365, 371
 Ван Бюрен (van Bueren H. G.) 6, 70, 135, 136, 211, 238, 244, 245, 250, 269, 274, 378, 498, 502
 Ван дер Масен (van der Maesen F.) 521
 Ван Дорн (van Doorn C. Z.) 452
 Ван Сантен (van Santen J. H.) 45
 Варли (Varley J. H. O.) 448, 465
 Варма (Verma R.) 410
 Васильев Л. И. 184
 Вейль (Weill M.) 201
 Вейнберг (Weinberg F.) 365
 Вейсс (Weiss R. J.) 283
 Вербраак (Verbraak C. A.) 381
 Видерзих (Wiedersich H.) 158
 Вийон (Wyon G.) 202
 Вильсдорф (Wilsdorf H.) 74, 121, 122
 Вильямсон (Williamson G. K.) 272
 Виньярд (Vineyard G. H.) 16, 42, 45, 228, 259, 336
 Винк (Vink H. J.) 421, 422, 425—427, 525

- Витт (Witt H.) 441
 Вицена (Vicena F.) 285
 Вольтерра (Vолterra) 90
 Вриленд (Vreeland T.) 170, 171, 173
 Вуд Г. (Wood G. K.) 64, 104
 Вуд Д. (Wood D. S.) 169, 170
 Вуд У. (Wood Y.) 191, 368
 Вук (Vook) 250
 Вулли (Woolley R. W.) 203
- Галаванов В. В. 227
 Гарбер Р. И. 215, 460
 Гарстон (Garstone J.) 149
 Герни (Gurney R. W.) 45, 418, 434
 Герольд (Gerold V.) 227
 Герцрикен С. Д. 340
 Гилман (Gilman J. J.) 9, 70, 114, 216, 231, 402, 405, 469, 504
 Гинье (Guinier A.) 275, 277, 353, 389, 391, 392
 Глен (Glen J. V.) 240, 250, 394
 Гонзер (Gonser U.) 230, 390
 Гордон (Gordon R. B.) 465
 Горман (Gorman R. L.) 110, 241
 Гоффман (Hoffman R. E.) 349, 351, 352
 Граймс (Grimes H. H.) 342
 Гранато (Granato A. L.) 303—307, 529
 Грант (Grant N. F.) 405
 Граф (Graf M. R.) 353
 Грейнер (Greiner E. S.) 513
 Гритэм (Greetham G.) 149
 Гриффит (Griffith A. A.) 400, 404
 Гьюлаи (Gyulai Z.) 439
- Дагдейл (Dugdale H.) 354
 Дамаск (Damask A. C.) 258, 395
 Данн (Dunn C. G.) 363, 365, 371, 380
 Дарвин (Darwin C. G.) 113, 267
 Дебай П. (Debye P. (Sr.)) 29—31
 Дебай П. (Debye P. (Jr.)) 438
 де-Бур (de Boer J. H.) 449
 де Винд (de Wind G.) 497, 498, 506
 Девис (Davis M.) 197
 Декейзер (Dekeyser W.) 188, 356, 410, 468
 Декстер (Dexter D. L.) 465, 467, 482
 Делингер (Dehlinger U.) 125
 Денни (Denney J. M.) 390
 де-Сорбо (De Sorbo W.) 390
 Детерт (Detert K.) 367, 374
 Дехтяр И. Я. 340
 Джерманьоли (Germagnoli E.) 255
 Джесвон (Jaswon T.) 64, 104, 168
 Джорджи (Giorgi) 285
 Джонгенбургер (Jongenburger P.) 109, 110, 112, 241, 243, 244
 Джонсон (Johnson W. A.) 372
 Джонстон (Johnston W. G.) 70, 114, 231, 405, 469, 504
 Диль (Diehl J.) 143, 149
 Димитров (Dimitrov C.) 373
 Динс (Dienes G. J.) 16, 42, 45, 219, 228, 259
 Дитрих (Dietrich H.) 285
 Дитце (Dietze H. D.) 63, 64, 104, 105, 285, 286
- Дитчберн (Ditchburn) 471
 Дорендорф (Dorendorf H.) 115
 Дорн (Dorn J. E.) 171, 174
 Ду (Doo V. Y.) 344
 Дэрби (Darby J. N.) 353
 Дэш (Dash N. C.) 114, 411, 492, 528
- Жирифалько (Girifalco L. A.) 342
 Журков С. Н., 8, 193, 198, 400
- Зайт (Seith W.) 340, 345
 Займан (Ziman J. M.) 111
 Закс (Sachs G.) 203, 209
 Зегер (Seeger A.) 6, 8, 41, 57, 62, 63, 66, 69, 77, 109—111, 120, 121, 123, 129, 135, 140, 141, 144, 145, 147, 151—154, 164, 167, 184, 191, 218, 230, 231, 240—242, 247, 249, 250, 253, 256, 259, 260, 274, 276, 298, 299, 308, 387, 419, 446, 510, 513, 531
 Зейтц (Seitz F.) 15, 16, 68, 220—222, 226, 228, 229, 233—235, 250, 253, 254, 340, 395, 419, 420, 431, 439, 441, 450—452, 454, 456, 457, 463, 464, 470, 482
 Зинер (Zener C.) 101, 287, 301, 315, 385
- Инденбом В. Л. 8, 9, 72, 146, 406
 Иоффе А. Ф. 5, 460, 472
 Исигуро (Ishiguro M.) 466
- Йост (Jost W.) 340
- Кабрера (Cabrera N.) 115, 116
 Кавамура (Kawamura H.) 264
 Каганов М. И. 229
 Кайзер (Kaiser W.) 493
 Кан Дж. (Cahn J. W.) 367
 Кан Р. (Cahn R. W.) 187, 188, 215, 216, 364, 378, 383
 Канзаки (Kanzaki H.) 100, 461, 468
 Каплянский А. А. 453
 Карпенстер (Carpenter) 118
 Каррекер (Carreker R. P.) 498
 Кауфман Дж. (Kauffman J. W.) 242
 Кауфман Л. (Kaufman L.) 389
 Кейес (Keyes R. W.) 340
 Келли (Kelly A.) 154, 171, 207
 Кемп (Kemp W. R. G.) 248
 Кеннеди (Kennedy A. J.) 197
 Керстен (Kersten M.) 284, 285
 Керц (Kurtz A. D.) 517
 Кесслер (Kessler J. O.) 529, 530
 Кёлер (Koehler J. S.) 43, 55, 133, 221, 222, 226, 228, 229, 233, 235, 242, 250, 256
 Кёстер (Köster W.) 284, 317, 319, 320, 392
 Кимура (Kimura F.) 235
 Кинчин (Kinchin) 228
 Киркендолл (Kirkendall E. O.) 343
 Киттель (Kittel C.) 323

- Кларк (Clark D. S.) 169, 170
Классен-Неклюдова М. В. 123, 213, 216, 460
Клейн (Klein) 360
Клеменс (Klemens P. G.) 111, 112, 245, 247, 248
Клиленд (Cleland J. W.) 519
Клоцман С. М. 347
Кнеллер (Kneller E.) 285
Кобаяси (Kobayashi H.) 471
Кокс (Kocks U. F.) 210, 211
Колонцова Е. В. 231
Колтмен (Coltman R. R.) 238
Компан (Compaan K.) 339
Комптон (Compton D. W.) 445
Конитцер (Konitzer W.) 452
Конобеевский С. Т. 200
Конторова Т. А. 5, 8, 63, 70
Конуэлл (Conwell E. M.) 478
Корбетт (Corbett J. M.) 42, 253, 256
Кордонский В. М. 9
Косевич А. М. 216, 230
Коттрел (Cottrell A. H.) 6, 15, 61, 62, 66, 68, 97, 140, 153, 154, 157, 159, 160, 162, 163, 166, 168, 173, 174—176, 178—182, 184, 189, 190, 195, 199, 214, 215, 229, 257, 307, 390, 399, 404
Кохендорфер (Kochendörfer A.) 118
Кочард (Cocharde A. W.) 158, 323
Коэн (Cohen M.) 385, 388, 389
Крамерс (Kramers H. A.) 336
Крёгер (Kröger F. A.) 421, 422, 425, 426
Крёнер (Kröner E.) 77, 93—96, 211, 392
Кривоглаз М. А. 8, 100, 113
Кронберг (Kronberg M. L.) 433
Кронмюллер (Kronmüller H.) 286
Кроупа (Kroupa) 60
Крюссар (Crussard C.) 158, 159, 160, 162, 180, 192, 212
Куинни (Quinney Y. H.) 210
Кулинг (Couling S. R. L.) 349, 350
Кулон (Coulomb P.) 62, 260, 371
Кульман-Вильсдорф (Kuhlmann-Wilsdorf D.) 72, 74, 121, 122, 189, 235, 236
Кушнер И. П. 9
Кэ Тин-суй (Ke T. S.) 313—315, 321
- Лавес (Laves F.) 391
Лазарев Б. Г. 242
Лаконб (Lacombe P.) 144, 188, 347, 371, 378
Ланг (Lang A. R.) 279
Ланге (Lange H.) 121
Ларк-Горовиц (Lark-Harowitz) 518
Латс (Lutts A. H.) 189
Лаубенштейн (Laubenstein M. J.) 240
Леви М. (Levy F. A.) 255
Леви Ф. (Levi F. A.) 260
Левин (Lavine H. S.) 347
Лейбфрид (Leibfried G.) 25, 63, 70, 121, 135, 207, 216
Ле Клэр (Le Claire A. D.) 334, 340
Леммлейн Г. Г. 410
Леша (Leshi Y.) 383
Ли (Lee) 354
- Ли (Li F. C.) 356
Лидьярд (Lidiard A.) 440, 444, 446, 466
Литтлтон (Littleton M. J.) 419, 430
Лито (Letaw H.) 514, 519, 527
Литтон (Lytton J. L.) 198
Лифшин И. М. 8, 45, 229
Логан (Logan R. A.) 519, 521
Ломер Дж. (Lomer J. N.) 66, 135, 247
Ломер У. (Lomer W. M.) 140, 257, 276
Луат (Louat N.) 160
Лурье А. И. 81
Луттс (Lutts A. H.) 189
Люкке (Lücke K.) 121, 303—307, 367, 374, 529
Ляв (Love A. E.) 77, 79, 87, 90
- Маддин (Maddin R.) 120, 235, 354
Мадер (Mader S.) 121, 148
Мазинг (Masing C.) 143, 203, 373, 384
Макензи (Mackenzie) 125
Мак-Каллум (McCallum C. J.) 347
Мак-Каммон (McCammon R. D.) 399
Мак-Келви (McKelvey J. P.) 518
Мак-Лин (McLean D.) 274, 356, 363, 368
Манн (Mann E. H.) 250
Маркем (Markham J.) 452
Маукш (Mauksch W.) 203
Маурер (Maurer B. J.) 445
Махераух (Macherauch E.) 211
Махлин (Machlin F. S.) 352, 399, 405
Мацуура (Matsuura E.) 518
Мейеринг (Majering J. L.) 318, 380
Мел (Mehl R. F.) 372
Менделсон (Mendelssohn K.) 247
Ментер (Menter J. W.) 117
Мецгер (Metzger M.) 255
Мидзушима (Mizushima H.) 8
Милевский Л. С. 9
Митчел (Mitchell D.) 457, 468, 469
Миусков В. Ф. 356
Мичан (Meechan C. J.) 255
Морин (Morin E. J.) 513, 522
Моррисон (Morrison S. R.) 518
Мотт (Mott N. F.) 8, 45, 58, 139, 147, 180—182, 192, 195—199, 206, 212, 274, 302, 315, 356, 376, 397—399, 418, 419, 430, 434
Мэзон (Mason W. P.) 297, 313, 330
Мюллер (Müller H.) 117, 121
- Набарро (Nabarro F. R.) 57, 58, 63, 70, 77, 98, 104, 110, 163, 180—182, 195, 200, 302, 412
Най (Nye J. F.) 93, 95, 459
Нахтриб (Nachtrieb N. H.) 340
Никитенко В. И. 9
Николас (Nicholas J. F.) 76
Новик (Nowick A. S.) 255, 288, 301, 309, 354, 440, 465
- Обреимов И. В. 215
Оверхаузер (Overhauser A. W.) 110, 241
Овчаренко О. Н., 242
Огилви (Ogilvie J.) 211, 367

- Одинг И. А. 194
 Оккерсе (Okkerse B.) 230, 350, 390
 Орлов А. Н. 8, 9, 146, 347, 356
 Орован (Orowan E.) 125, 183, 198
 Осипов К. А. 365
 Оцука (Otsuka E.) 264
- Павлов В. А. 198
 Пайерлс (Peierls R.) 63, 104
 Пакстон (Paxton H. W.) 156
 Ланин В. Е. 185
 Пансери (Panseri C.) 234, 235, 241
 Паркер (Parker E. R.) 129, 184, 364
 Пател (Patel J. R.) 498—500, 508
 Патерсон (Paterson M. S.) 113
 Паунд (Pound R. V.) 264
 Пеннинг (Penning P.) 70, 72, 497, 498, 501, 506, 522, 523, 525, 527
 Перримен (Perryman E. C. W.) 189
 Петч (Petch N. J.) 401, 403
 Пиз (Pease R. S.) 228
 Пик (Pick H.) 456
 Пинес Б. Я. 201, 272, 334
 Пиппард (Pippard A. B.) 330
 Пирсон Г. (Pearson G. L.) 413, 499, 506, 513, 514, 516
 Пирсон С. (Pearson S.) 242
 Пирсон У. (Pearson W.) 313
 Пич (Peach M.) 55, 133
 Поль (Pohl R.) 448
 Поляни (Polanyi M.) 125
 Пратт (Pratt P. L.) 420, 439, 463, 466, 467
 Престон (Preston J.) 391
 Пью (Pugh S. F.) 258
- Ракин В. Г. 353
 Ребиндер П. А. 208
 Ребсток (Rebstock H.) 149
 Редмен (Redman J. K.) 238
 Рейсс (Reiss H.) 522
 Рид (Read W. T.) 6, 7, 15, 60, 236, 269, 356, 358, 359—364, 413, 479—482, 499, 513
 Рик (Rieck G. D.) 273
 Рожанский В. Н. 9, 115
 Розвелл (Roswell A. E.) 255
 Розенберг (Rosenberg H. M.) 112, 247, 399
 Розин К. М. 317
 Ромашкин Ю. П. 354
 Ротерем (Rotherham R. T.) 313
 Рюхардт (Rüchardt) 471
- Саада (Saada G.) 8
 Сак (Sack H. S.) 301, 302
 Салкович (Salkovitz E. I.) 301
 Салли (Sully A. H.) 194
 Сампсон (Sampson J. B.) 250
 Сивогуб В. А. 201
 Сигел (Siegel S.) 394
 Симмонс (Simmons R. O.) 250, 252
 Синнотт (Sinnott M.) 351
 Смакула (Smakula) 460
 Смигельскас (Smigelskas A. D.) 343
 Смит Дж. (Smit J.) 211
- Смит Е. (Smith E.) 93
 Смолуховский (Smoluchowski R.) 349—351, 365
 Снук (Spnoek J.) 162, 316, 319
 Сокурский Ю. Н. 230
 Соутгейт (Southgate P. D.) 530, 531
 Старцев В. И. 215
 Стасив (Stasiw O.) 430
 Стевелс (Stevens J.) 295
 Степанов А. В. 439, 460
 Степанова В. М. 115
 Стокс (Stokes J.) 154
 Стро (Stroh A. N.) 217, 397, 401—403
 Судзуки Т. (Suzuki T.) 368, 462
 Судзуки Х. (Suzuki H.) 161, 184, 215
- Таккер (Tucker C. W.) 250
 Таманкар (Tamhankar R.) 202
 Танатаров Л. В. 229, 230
 Тафт (Taft E.) 356
 Тевордт (Tewordt L.) 250
 Тейлор (Taylor G. I.) 125, 145, 146, 209, 210
 Тейнш (Tainsh R. J.) 248
 Тернбулл (Turhbull D.) 349, 351, 352, 354, 363, 370, 373—375, 380, 390, 528, 529
 Тессье дю Кро (Teissier du Cros F.) 368
 Тетсунниан (Teghtsoonian E.) 71
 Титченер (Titchener A. L.) 249
 Тичелар (Tichelaar C. W.) 340
 Томпсон (Thompson N.) 76, 197, 205, 397
 Томпсон (Thompson M. W.) 228
 Томсон Н. (Thomson N.) 161
 Томсон Р. (Thomson R.) 439
 Трауц (Trautz O. R.) 385
 Труэлл (Truell R.) 529
 Туит (Tweet A. G.) 512—514, 522, 523, 526, 527
 Тьен Ши-лин (Tien-Shin-Lin) 170
 Тьюлер (Tuler F. R.) 9
- Уеда (Uyeda R.) 117
 Уилсон (Wilson A. J. C.) 113, 272
 Уильямс (Williams E. C.) 208
 Уинтербергер (Winterberger T.) 234
 Уиппл (Whipple R. J.) 347
 Уиртман (Weertman J.) 198—200, 301
 Уодсворт (Wadsworth N. J.) 205, 397
 Уокер (Walker R. M.) 42, 253, 256
 Уоррен (Warren B. E.) 269
 Уоткинс (Watkins G. D.) 264
 Уошберн (Washburn J.) 206, 364
 Утевский Л. М. 9
 Уэбб (Webb W. W.) 366, 367
 Уэрт (Wert C. A.) 250, 317
- Фань (Fan H. Y.) 518
 Фара (Fara H.) 339
 Федериги (Federighi T.) 234, 235, 242
 Фелтхам (Feltham P.) 197
 Фельдман (Feldmann W. L.) 413, 499
 Феофилов П. П. 453
 Фешбах (Feshbach D. E.) 440
 Финкельштейн Б. Н. 317

- Фишер (Fisher J. C.) 101, 171—174, 183, 184, 347, 348, 351, 363, 380, 401
 Флетчер (Fletcher R. C.) 519
 Фогт (Vogt E.) 476
 Фольмер (Volmer M.) 410
 Формен (Foreman A. J.) 64, 104
 Франк (Frank F. C.) 49, 70—72, 76, 116, 217, 354, 356, 358, 369, 408, 411, 412, 528, 529
 Франкл (Frankl D. R.) 465
 Франц (Franz E.) 392
 Френкель Я. И. 5, 8, 63, 70, 125, 334, 375
 Фрелих (Fröhlich H.) 442
 Фридель (Friedel J.) 15, 62, 69, 70, 73, 135, 137, 141, 147, 150, 200, 211, 212, 214, 260, 302, 395, 401—404
 Фрике (Fricke H.) 277
 Фудзита (Fujita T.) 398
 Фукс (Fuchs) 226
 Фулман (Fullman R. L.) 369, 384
 Фурне (Fournet G.) 275
- Хаазен (Haasen P.) 135, 171, 175, 207, 250, 488, 508, 510, 513
 Хавен (Haven Y.) 45, 339, 446, 447, 452
 Хазлет (Hazlett T. H.) 184
 Халл (Hull D.) 399
 Хантер Л. (Hunter L. P.) 277, 278
 Хантер С. (Hunter S. C.) 110, 163
 Хантингтон (Huntington H. B.) 42, 43, 219, 253, 254
 Харди (Hardy H. K.) 389
 Харрисон (Harrison W.) 220
 Харт (Hart E. W.) 167, 174, 211
 Хартли (Hartly D.) 439
 Хартман (Hartmann R. J.) 211
 Хасигути (Hasiguti R. R.) 518
 Хашимото (Hashimoto H.) 117
 Хеджес (Hedges A.) 468
 Хейденрейх (Heidenreich) 66
 Хейман (Heumann Th.) 345
 Хейфилд (Haufield P. C. S.) 208
 Хендриксон (Hendrickson A. A.) 169, 173, 352
 Херринг (Herring C.) 207, 339, 476
 Хилл (Heal T. J.) 389
 Хил (Hill R.) 209, 210
 Хилш (Hilsch) 413
 Хильярд (Hilliard J. E.) 9
 Хирт (Hurth J.) 8
 Хирш (Hirsch P. B.) 8, 117, 235, 236, 266, 268, 269, 271, 272, 361
 Холден (Holden A. N.) 259
- Холл Г. (Hall G. L.) 100, 101
 Холл Е. (Hall E. O.) 216
 Холл У. (Hall W. H.) 272
 Холлендер (Holländer E.) 8, 356
 Холломон (Hollomon J.) 72, 375
 Хоником (Honeycombe R. W.) 149
 Хорнстра (Hornstra J.) 76, 357, 361, 378, 484, 486, 488, 492
 Хоткевич В. И. 249
 Хуан Кунь (Huang) 25
 Хэм (Ham F. S.) 179
- Чалмерс (Chalmers B.) 71, 168, 169, 363
 Чен (Chen C. W.) 120, 405
 Чернов А. А. 115
 Черчманн (Churchman A. T.) 510
 Чжан Р. (Chang R.) 201
 Чжан Х. (Chang H. C.) 405
- Шаскольская М. П. 460
 Шварте И. А. 356
 Шепард (Shephard L. A.) 171, 174
 Шёк (Schoek G.) 140, 152, 158, 167, 194
 Шмид (Schmid E.) 118, 124
 Шодрон (Chaudron) 373
 Шожи (Shoji H.) 203
 Шокли (Shockley W.) 66, 340, 356, 358, 360, 361, 476, 479
 Шоттки (Schottky W.) 164
 Штаубвассер (Staubwasser W.) 121
 Штеле (Stehle H.) 109, 110, 276
 Шубников А. В. 117
 Шульце (Schultze W.) 410
- Щукин Е. Д. 208
- Эгген (Eggen D. T.) 240
 Эдвардс (Edwards E. H.) 206
 Эйткин (Aytekin V.) 189, 190, 199
 Элам (Elam) 118
 Эллис (Ellis W. C.) 513
 Энтвисл (Entwistle K. M.) 203—205
 Эшелби (Eshelby J. D.) 61, 70, 77, 86, 93, 96, 216, 412
- Юкава (Yukawa S.) 351
- Ягодзинский (Jagodzinski H.) 391

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аддитивное окрашивание 449
 Адсорбция внутренняя 367
 Активационный объем 196, 340
 Акустическая ветвь 31
 Акцептор 473, 513, 518
 — вакансионный 483
 — термический 519, 522
 Алмаза структура (решетка) 22
 Анггармонические эффекты 23
 Анизотропия кристаллографическая магнитная 286
 — — упругая 28
 Аномальное прохождение рентгеновских лучей 277
 Антифазная область 185
 Астеризм 187, 269
- Баркгаузен скачок 285
 Баушингер эффект 203, 460
 Бездислокационный кристалл 492
 Бельтрами уравнения 82, 96
 Берга—Барретта метод 279
 Бигармоническое уравнение 83, 96
 Блоха волновая функция 32
 Блочная структура 113, 188, 266
 Больцмана статистика 35
 Большеугольная граница зерна 359, 364
 Бордони затухание 297
 Борновское приближение 222
 Бравэ решетка 21
 Бринкмана пик 230, 390
 Бюргерса вектор 50, 95, 98
 — контур 49
 — угол 53
- Вакансии конденсация 71, 411, 470
 Вакансия 37
 — двойная (парная) 41, 44, 233, 257, 514, 519
 — — в ионном кристалле 41, 420, 450, 467
 — зарождающаяся 431
 — тройная 42, 234
 Валентность контролируемая 427
 Ван-дер-Ваальса силы 25
 Вектор волновой 32
 Вигнера эффект 259
 Видманштеттена структура 369, 392
 Внутреннее трение 287
 — — амплитудная зависимость 305
 — — в германии и кремнии 529
 — — в ионных кристаллах 443, 465
 — — влияние облучения 306
 — — вязкое 294
 — — гистерезисное 292
 — — дислокационное 297, 301
 — — магнито-акустическое 323
 — — магнитоупругое 322
 — — на межзеренных границах 313
- Внутреннее трение в примесных атомах 316, 530
 — — — точечных дефектах 315, 530
 — — — переходное в наклепанном металле 308
 — — — при фазовом превращении 321
 — — — резонансное 293
 — — — релаксационное 291
 — — — сводная таблица 324
 — — — термоупругое 322
 Возврат 186, 189, 196, 198, 250, 373, 378, 461, 471
 — локальный 378
 — стадии 250
 — электрических свойств 237, 250
 Восприимчивость магнитная 284
 Время жизни носителей заряда 417, 478, 482, 517
 — задержки 497
 — релаксации внутреннего трения 288
 — — комплексов в ионном кристалле 442
 — — электронов и дырок 36, 476
 — — ядерного магнитного резонанса 263
 Вспучивание при облучении 258
 Вторичное скольжение 120, 212
 Выделения когерентные 392
 Вырождение 34
 Вюрцита структура 22
- Габитусная плоскость 386
 Газовые мешки 258, 355
 Гетеродиффузия 338
 Гёлер—Закса уравнение 372
 Гинье—Престона зоны 180, 352, 391
 Гистерезис деформационный 309
 — магнитный 284
 — механический 292
 — термически активированный 313
 — ферромагнитный 323
 Граница двойника 213, 511
 — доменная 323
 — зерна 356
 — — адсорбция примесных атомов 365
 — — большеугольная 364
 — — взаимодействие с дислокациями 131, 367
 — — — — точечными дефектами 365
 — — — — внутреннее трение 313, 314
 — — — — дислокационная модель 350, 357
 — — — — диффузия 314, 346
 — — — — миграция 186, 192, 202, 364, 378
 — — — — островная модель 315, 356
 — — — — ползучесть 199, 365
 — — — — структура листовая 368
 — — — — энергия 361
 — когерентная двойниковая 142, 213, 368
 — кручения 358
 — малоугольная 269, 350, 357, 402
 — наклонная 269, 351, 357
 — — скользящая 364
 Гриффитса трещина 400
 Группа пространственная 21
 — точечная 21

Группы федоровские 21

Гука закон 27, 80

Движущая сила диффузии 333

— — рекристаллизации 371, 376

Двойник 213

— отжига 382, 383

— первого и второго рода 213

— роста 383

Двойникование 123, 209, 212

— механическое 209, 212, 384, 509

— плоскость 213

— полюсный механизм 214, 215, 387, 413

Двойниковая граница, когерентная 142, 213, 369

Двойникующая мельница 215, 388

Двойное лучепреломление 460, 462

Дебая модель кристалла 30

— температура 30

Дебая—Хюккеля уравнение 438

Дебая частота 30

Декорирование 114, 117, 392, 457, 468, 528

Декремент логарифмический 290

Деления осколки 225

Дефект внедрения 418, 437, 461

— упаковки 53, 387, 490, 510

— — вычитания и внедрения 492

— — ширина 142

— — электросопротивление 111

— — энергия 142, 152, 191

Дефекты, классификация 24

— связанные 41, 233, 339, 420, 446

— — точечные 37

— — диффузия 190, 198, 200, 229, 253, 334

— — образование 46, 218

— — — при закалке 232

— — — облучении 47, 240

— — равновесная концентрация 43, 243, 420

— — рождение ступеньками движущихся дислокаций 8, 69, 130, 137, 154

— — скорость образования 136

— — тепловое равновесие 43, 420, 524

— — электросопротивление 109, 240

— — энергия миграции 42, 243, 254, 515

— — — образования 39, 69, 232, 242, 254, 419, 515

— — — связи (диссоциации) 41, 446, 515

— Френкеля 43, 418, 461

— Шоттки 37, 43, 418, 461

Деформация 27, 77, 287

— касательная (сдвиговая) 79

— необратимая 307

— нормальная (удлинение) 79

— остаточная 123

— посредством двойникования 212

— скорость 151

Деформированное состояние плоское 87

Джонсона эффект 339, 352, 446

Диполь линейный электрический 164

Диски из вакансий 71, 118, 469

Дислокационная модель жидкости 8

Дислокация 49

— акцепторный уровень 481

— аннигиляция 59, 73

— в валентных кристаллах 484

— — ионных кристаллах 430

— — взаимодействие 58, 96, 127, 139

— — с примесными атомами 128, 156

— — — точечными дефектами 67, 156, 166, 439, 463

— — — — упругое 61, 157, 162

— — — — химическое 167

— — — — электрическое 163

— — упругое 58, 146

— — электромагнитная аналогия 60

— винтовая 52, 92

— Вольтерра 57, 97

— геликоидальная 68, 413, 470

— гибкость 181

— гистерезис 305

— граничная 489, 510

— движение 63, 205, 469, 505

— — консервативное 63

— — неконсервативное 55, 63

— — с большой скоростью 70

— — скачкообразное 9

— двойникующая 214

— закрепление 64, 66, 106, 206, 465, 506

— заряженная 165, 438

— затухание 260, 297

— источники 70, 411, 504

— колебание 297

— конкретные кристаллические структуры 74

— краевая 52, 90

— кратная 117, 410

— магнитное сопротивление 111

— масса эффективная 299

— напряжение и деформация 55, 91, 92, 96

— натяжение линейное 57, 171, 299

— отрыв от примесных атомов 171, 307

— парная 185

— перегиб 175, 298

— переползание 55, 63, 67, 186, 196, 309, 378, 464

— пересечение 8, 64, 66, 130, 150

— перестройка ядра 486, 508

— перетяжка 66

— петли 71, 117

— плотность 64, 72, 95, 129, 135, 274, 285, 466, 500

— поверхностная 510

— поверхностный источник 128, 462, 504

— поворотная 90, 98, 360, 402

— подвижность 63, 465

— полная 50

— половинная 54, 75, 432

— препятствие для 66, 128, 134, 147, 181, 195, 198

— призматическая 236, 392

— — спиральная 413

— простая 485

— R 72, 236

— распределение 95, 267, 303, 400

— рассеяние электронов и рентгеновских лучей 112

- Дислокация растянутая (расщепленная) 53, 111
 — — в упорядоченном сплаве 185
 — расщепление 54, 111, 432, 488, 491
 — реакция 8, 66
 — резонанс 302
 — релаксация 297
 — сегмент 55, 297, 307
 — сетка, 51, 71, 77, 128, 270, 468
 — сидячая 66, 130, 139
 — сила, действующая на 57, 99
 — скольжение 63, 126
 — скопление 8, 130, 139, 147, 196, 208, 272, 399, 401, 463
 — скорость 70, 115, 134, 168, 216, 405, 506
 — сложная 488
 — смешанная 53
 — Соммиана 97
 — ступенька 62, 65, 190, 346, 437
 — теория геометрическая 49
 — — континуальная 8, 93
 — — математическая 87, 102
 — трансляционная 98
 — узел сетки 74
 — частичная 53, 490
 — — Шокли 54, 214, 387
 — ширина 63, 104
 — электросопротивление 111, 239
 — энергия 57, 104
 — эпитаксиальная 411
 — ядро 57, 102, 276, 486
 — — полое 410
 — ямки травления 114, 468, 500
 Дисперсии закон для электронов 32
 Дисперсионное твердение 180, 260
 Дисперсионные силы 25
 Диссипация энергии 224, 290, 442
 Дисторсия 90, 94
 Дифракция нейтронов 279
 — рентгеновских лучей 112, 266
 — электронов 283
 Диффузия 332, 428
 — в гомеополярных кристаллах 521
 — — ионных кристаллах 444
 — влияние давления 340
 — — пластической деформации 353
 — восходящая 200, 333
 — движущая сила 333
 — дефекты точечные 190, 198, 200, 229, 253, 334
 — дислокации 350, 527
 — диссоциативная 354, 529
 — коэффициент 332
 — по вакансиям 334
 — — границ зерен 314, 346
 — — дислокациям 350
 — — межузлиям 337
 — термическая 341
 — ускоренная 351, 392
 Дихроизм 451
 Диэлектрическая проницаемость 419
 Длина пробега быстрых частиц 224
 — — носителей заряда 434, 477
 — — фононов 31
 — — электронов 36, 477
 Добротность 290
- Домены ферромагнитные 284
 Донор 474
 Дуги пятнистые 269
 Дырка 33, 422, 434, 472
- Закалка 46, 232, 254, 527
 Закон действующих масс 421
 — дисперсии электронов 32
 — Дюлонга и Пти 29
 — постоянства приведенных скалывающих напряжений 124
 Зародыш критический 375, 408
 Зарождающаяся вакансия 431, 458, 464
 Зарождение центров рекристаллизации 370
 — — — гетерогенное 376, 389
 — — — гомогенное 372, 375
 — — — ориентированное, теория 381
 Заряд объемный 463
 — — вдоль дислокации 438, 467, 479
 Затухание 287
 — радиационное 70
 — термоупругое 70, 332
 Зацепление 125
 Зона валентная 422
 — Гинье-Престона 180, 352, 391
 — запрещенная 32
 — — ширина 473
 Зоны когерентные 391
 — разреженные 260
 Зуб на площадке текучести 159
- Изгиб кристалла 216
 Интрузия 399
 Иоффе эффект 460, 462
 Искажение тетрагональное 158
 Источник дислокаций поверхностный 128, 462, 504
 — напряжений, функция 96
 — Франка—Рида 73, 128, 132, 167, 205, 211, 410
 Источники вакансий 355
 — дислокаций 132, 239
 Истощение 195
- Каменная соль, структура 22
 Каскад 220
 Квадрупольное взаимодействие при ядерном магнитном резонансе 263
 Квазимпульс электрона 32
 Кёстера эффект 319, 530
 Киркендалла эффект 318, 334, 342
 Классы кристаллографические 21
 Кобальт, превращение 385
 Колебания нормальные 28
 — резонансные, затухание 293
 — решетки 28, 45
 — собственные затухающие 296
 — тепловые 23
 Комплекс 442
 — точечных дефектов 41
 Комптона эффект 227
 Континуальная теория дислокаций 8, 93
 Конфигурация кресла 485
 — лодочки 485

- Координаты нормальные 28
Коттрелла—Ломера барьер 67, 130, 140, 147, 198, 205, 401
Коттрелла облако 160
Коши соотношения 27
Коэрцитивная сила 284
Коэффициент активности 333
— взаимодиффузии 343
— диффузии 332
— поглощения (затухания) 291
— Пуассона 80
— самодиффузии 347
— упрочнения 147
Коэффициенты Ламэ 80
— упругости 27
Край основной полосы поглощения 448
Краудин 41, 228, 260
— динамический 231
Кривая деформации 143
— — германия 499
— — каменной соли 460
— — металлов с гцк решеткой 143
Кривизна решетки 130, 139, 188, 216, 269
Кристалл бездефектный 21
— бездислокационный 492
— плохой 49
— хороший 49
Кристаллы нитевидные 412
Кулоновское взаимодействие 25, 221
Курдюмова—Закса соотношения 385
- Лакуны 42, 62, 231, 258, 260
Линейное вязко-упругое твердое тело 288
Линия поглощения 263
Ловушка вакансий 257, 465
— дислокаций 131
— носителей заряда 450, 478
Лучепреломление двойное 460
Людерса—Чернова полоса 157, 173, 211
- Магнитные свойства 284
Маделунга постоянная 25, 419
Мартенситное превращение 383
Масса эффективная дислокации 299
— — электрона 32, 476
Масштабный эффект 207, 460
Матиссена правило 237
Маятник крутильный 295
Межузельная пара 42, 317, 515
Межузельный атом 9, 37, 253, 354, 316
— — эстафетная миграция 253, 445
Межузлия октаэдрическое 38
— тетраэдрическое 37
Метод затухающего импульса 296
— тонких пленок 118
Методы обнаружения дефектов 113
Меченые атомы 444
Миграция границы зерна 186, 192, 202, 364, 378
Микрокрип 166, 312
Микропучок 269, 273
Микрорентгенография 117, 278
Микротрещина 398, 400
— в ядре дислокации 488
Множитель корреляционный 339, 429, 464
- Модуль нерелаксированный 288
— релаксированный 288
— сдвига 28, 80
— упругости 27
— Юнга 28, 80, 296
Мозаичная структура 113, 266, 267
Муара эффект 117
- Напряжение 27, 77, 287
— внутреннее 93, 127, 147, 180, 189, 301
— встречное 133
— двойникования, критическое 215
— деформирующее 128, 152, 180, 183, 498
— — температурная зависимость 149, 150
— касательное 78
— концентрация 145, 400
— нормальное 78
— отрыва дислокаций от примесных атомов 167
— скольжения, критическое 123, 144, 145, 208
Напряжения второго рода 203
— термические 72, 233, 411, 501
Напряженное состояние плоское 83, 92
Насыщение магнитное 284
Нейтральность, условие 37, 418
Нейтроны, дифракция 279
— прохождение 283
— реакторные 279
— тепловые 279
Неконсервативное движение дислокаций 55
Несовместность, тензор 95
Неупругость 287
Нишияма ориентационная зависимость 385
Носители заряда 421, 434, 477
— — концентрация 477, 479, 511
— — неосновные 478
— — рекомбинация 478, 517
- Обесцвечивание 450
Области когерентного рассеяния 266
— — — размер 272
Облучение 48, 218, 390, 518
— γ -лучами 227
Облучение дейтронами 221
— нейтронами 218, 470
— протонами 218, 221
— разупорядочение 229, 394
— смещение атомов 219
— фотонами 227
— электронами 219, 225, 470
Обменные силы 25
Объем активационный 151, 196, 340
Окисная пленка 153, 208
Окрашивание 448
— аддитивное 449
— облучением 463, 471
— фотолитическое 457
— фотохимическое 449
— электролитическое 450
Оптическая ветвь спектра колебаний кристалла 31

- Остов ионный, отталкивание 26, 40
Осциллятор 28
Отдых 186
— динамический 152
Отжиг 186
- Пайерлса барьер 297
— модель 63
— сила 64, 104, 126, 147
Пара межузельных атомов 42, 317, 515
— сил 85
— слабо диссоциированная 229
— френкелевская 43, 227, 437
Паули принцип 33
Первичный выбитый атом 219
Перегиб 175, 298, 312
Перекристаллизация 370
Переполнение 55, 63, 67, 186, 196, 309, 378, 464
Перетяжка 66, 140, 195
— энергия 152
Период задержки источников Франка—Рида 134, 502
— инкубационный пластического течения 170, 174, 496, 502
— — рекристаллизация 371
Пик Бринкмана 230, 390
— деления 225
— пластичности 395
— смещения 219, 228, 390
— термический 47, 219, 228, 395
Пластическая деформация гомеоплярных кристаллов 494
— — ионных кристаллов 459
— — металлов 118
Плоско-деформированное состояние 83, 87
Плоско-напряженное состояние 83, 92
Плоскость двойникования 213
— скольжения 52, 55, 118, 459
Поверхностная энергия 377, 407
Поверхностный эффект при пластической деформации 207, 462
Поворотов вектор 81
— тензор 94
Поглощение звука 290, 323
— линия 263
— оптическое 448, 467
— — хвост 467
Подвижность атомов 333
— дислокаций 63, 465
— носителей заряда 36, 437, 476, 511
— Холла 477
Ползучесть 8, 123, 193, 259
— андрадевская 194
— вакансионная 199, 302
— влияние примесей 198
— германия 496, 502
— диффузионная 8
— логарифмическая 194
— начальная 169
— начальный период 496
— переходная (неустановившаяся) 194
— по границам зерен 199, 365
— поликристаллы 201
— ускоренная 202
— установившаяся 8, 197, 274, 497
- Полигонизация 187, 268, 368, 378, 461
Поликристаллические металлы, пластическая деформация 131, 208, 211
— — разрушение 403
Полиитипизм 411
Полоса вторичного скольжения 121
— двойного лучепреломления 462
— деформации 120, 139, 217, 269
— проводимости 26, 33, 422
— сброса 120, 130, 139, 217, 269, 369
— скольжения 201
— F (F -центр) 448, 465
— H (H -центр) 455
— K (K -центр) 449
— M (M -центр) 450
— N (N -центр) 450
— R (R -центр) 450
— U (U -центр) 456
— V (V -центр) 435, 451, 453
— Z (Z -центр) 456
Полосы скольжения фрагментированные 122, 141, 153
— энергетические 32
Полусный механизм 214, 387, 413
Поляризация упругая 96, 158
— электрическая 25, 40, 419
Поперечное скольжение 120, 140, 150, 198
— — двойное 141
Порог текучести («зуб») 64, 154, 156, 184
Порядок ближний 183, 258
— в твердых растворах 162, 228
— дальний 184
— — степень 393
— двойника 213
Поры 343
Последействие 288
— аномальное 208
— магнитное 322
— при статической нагрузке 296
— упруго-вязкое 312
Потенциал деформационный 476, 516, 531
— термодинамический Гиббса 332
— химический 332
Потери диэлектрические 295, 443, 465
Почернение 457
Превращение бездиффузионное 384
— литиевое 385
— мартенситное 213, 383
— мартенситное ориентационная зависимость 385
Предел текучести 156, 168, 179, 498
— — верхний и нижний 156
— — кажущийся 207
— — температурная зависимость 168, 182, 259
— усталости 396
Препятствие для дислокации 66, 128, 134, 181, 195, 198
Преципитаты 177, 180
Примеси, сегрегация 365, 411
Примесная зона 474
Примесные атомы, облако 160
— — соединение с точечными дефектами 41, 46, 442
— — энергия связи с дислокацией 160, 162, 166, 173

- Притяжение ван-дер-ваальсово 25
Пробой 447
Проводимость ионная 428, 436, 440
— примесная 33, 440, 474
— собственная 33, 436, 472
— электронная в ионных кристаллах 433
Проектор ионный 117
Проекционная топография 279
Проницаемость магнитная 284
Прочность теоретическая 125, 401
Проявление фотографическое 457, 468
Пуассона распределение 304
— уравнение 438
Пятнистые дуги 269
- Равновесие тепловое точечных дефектов 43, 420, 524
— условие 81
Радиационное торможение дислокаций 70
Радиационные нарушения 48, 219, 231, 470
Радиус ионный 26
Разрушение 400, 460
— вязкое 400
— межкуристаллитное 405
— хрупкое 400
— — переход к вязкому 403
Разупорядочение 239, 257
— антиструктурное 421
— деформационное 153
— по Френкелю 421
— — Шоттки 421
Распад 277, 321, 389, 522
— структурно-чувствительный 526
— ускорение 352
Рассеяние двойное 275
— малоугольное 275
— резонансное 280
— рентгеновских лучей на дефектах 112
— фоонов на дефектах 112
— электронов на дефектах 109, 112
Растворимость 177, 316
Расширение объемное 81
— тепловое 23
R-дислокация 72, 236
Реакция дислокационная 8, 66
Ребиндера эффект 208, 461
Резерфордское рассеяние 222
Резонанс магнетоакустический 323
— магнитный, миграционное сужение линий 265
— парамагнитный 266
— циклотронный 477
— ядерный, магнитный 261—266
Рекомбинация дислокаций 73, 137
— носителей заряда 478
— френкелевских пар 253, 461
Рекристаллизация 186, 308, 321, 370, 398, 461
— влияние примесей 373
— вторичная 371
— гетерогенное зарождение центров 376, 389
— гомогенное зарождение центров 372, 375
— движущая сила 371, 376
- Рекристаллизация инкубационный период 371
— *in situ* 192, 368
— ориентированное зарождение центров 381
— первичная 370
— текстура 379
— третичная 371
Релаксации функция 292
Релаксационный спектр 291
Релаксация 287
— по границам зерен 314
— решетки около дефекта 39, 100, 340, 419, 467
Релятивистские частицы 223
Рентгеновские лучи, аномальное прохождение 277
Рентгенограмма качания 268
Рост зерна 370, 375
— кристаллов 407
— ориентированный, теория 381
— радиационный 258
— спиральный 409
— усов 412
Роуленда преобразование 381
Ручьи 402
- Самодиффузия 334
Сателлит 264
Сброса полоса 120, 130, 139, 144, 216, 269, 511
Сбросообразование 123, 140, 216
Сверхструктура зон Гинье—Престона 392
— линий рентгеновских 393
Свободная энергия идеального кристалла 29
— — кристалла с дефектами 43
Связь двойная 486
— ковалентная 25
— между напряжением и деформацией 77, 80, 208, 287
— ненасыщенная 479, 486
Сдвиг по фазе 289, 442
Сенсibilизатор 458
Сетка дислокаций 51, 71, 128
Сжатие и расширение 81, 157
Сжимаемость 28
Сила вязкости 293
Сила изображения 86
— отталкивания ионных остовов 26
— сосредоточенная 84
— сцепления (силы связи) 25
Сингулярность упругого поля 77, 84, 87
Системы кристаллографические 21
— скольжения 118
Скол по плоскости спайности 402, 460
Скольжение 53, 55, 63, 118, 126
— в гексагональных металлах 123
— — металлах с гцк решеткой 120
— — — оцк решеткой 122
— вторичное 120, 140, 212
— грубое 122
— карандашное 122, 459
— ламели 118
— легкое 143
— линия (полоса) 118, 211, 259, 301, 500

- Скольжение множественное 118
 — одиночное 120
 — пачки 121
 — по границе зерна 209, 314
 — полоса 201
 — поперечное 120, 140, 150, 198
 — — двойное 141
 — призматическое 68
 — система 118
 — тонкое 122
 Скопление дефектов 41, 235, 260, 455, 471
 — дислокаций 8, 130, 139, 147, 196, 208, 272, 399, 401, 463
 Скорость дрейфа атомов 168, 177, 333, 336
 — — электронов 36
 Следы скольжения 139, 204
 — — элементарная структура 122, 148
 Слой двойной в решетке алмаза 485
 Смещение 25, 56, 81, 93
 Смещенный атом вторичный 220
 Снука эффект 179, 316, 530
 Собственные колебания, затухающие 296
 Совместности условие 79, 96
 Сопротивление магнитное 111, 244, 252
 — — остаточное 109
 — — закаленных металлов 242
 — — наклепанных металлов 238
 — — облученных металлов 240
 — — сплавов 395
 Спекание 201, 378
 Спектр колебаний решетки 29
 — релаксационный 291
 — энергетический электронов 33
 Спирали роста 409
 Стандартное линейное тело 288
 Старение 177, 389, 391
 — влияние облучения 390
 — деформационное 179, 309, 317, 499
 Статистическая сумма 29
 Степень дальнего порядка 393
 Столкновение с замещением 227, 395
 — упругое 46
 — фокусированное 221, 228
 Структурно-чувствительные свойства 5, 15, 260
 Ступенька 62, 65, 190, 346, 437
 — двойная 463
 — заряженная 62, 164, 431
 — нейтральная 431
 — половинная (полуступенька) 515
 Ступеньки роста 407
 Субграница 188, 201, 368
 Субзерно 188, 270, 368
 Твердый раствор, идеальный 334
 — — перестаренный 180
 Текстура волокнистая 379
 — деформации 210, 380
 — кубическая 380
 — рекристаллизации 379
 Температура характеристическая Дебая 29
 — — Эйнштейна 29
 Тензор упругой поляризации 96, 158
 Теоретическая прочность на сдвиг 125
 Теплоемкость решеточная 29
 — электронная 35
 Теплопроводность 31, 112, 245
 — влияние дефектов 112
 — решеточная 31
 — электронная 36
 Термоупругий эффект 70
 Тетраздрические дефекты упаковки 236
 Течение задержанное 169, 460
 Тип дислокации 53
 Токи Фуко 322
 Топография проекционная 279
 Точечная группа 21
 Трещина 400
 — зарождение 8, 401
 — распространение 403
 — усталостная 397
 Трубка дислокационная 350, 528
 Туннельный эффект 455
 Удлинение 79
 Упорядочение 239, 392
 — в знакопеременном поле напряжений 318, 321
 — кинетика 393
 — критическая температура 392
 — межузельных атомов в поле дислокации 161, 167, 184
 — ускоренное 257, 354, 394
 Упрочнение деформационное 124, 129, 198, 211, 217, 259, 286, 507
 — — в гцк решетке 8, 139, 146, 148, 150
 — дисперсионное 180, 260
 — коэффициент 144, 147
 — линейное 147
 — межзеренное и внутризеренное 211
 — параболическое 146
 — поверхностное 208, 467
 — при упорядочении 183
 — радиационное 231, 259
 — скорость 144, 147
 — сплавов 177
 Упругости модули 27
 — константы 27
 — коэффициенты 27
 Усилие 78
 Условия равновесия 81
 — совместности 79, 96
 Усталость 396
 — кривая 396
 — предел 396
 Усы, прочность 413, 499
 — рост 412
 Фазовая диаграмма для дефектов 425
 — — железо—углерод 178
 Фазовое превращение 383
 — — бездиффузионное 384
 — — диффузионное 389
 Фактор структурный 266
 Федоровские группы 21
 Ферми—Дирака статистика 34, 474
 Ферми энергия 34, 40, 323, 428, 474

- Фика закон 332
Фонон 31
Фотопроводимость 456
Фотоупругость 9, 117, 470, 476
Фотоэлектрический эффект 227
Фрагментация 191, 273, 368
Франка—Рида источник 73, 128, 132, 167, 205, 211, 215, 410
— — — число испускаемых петель 148
Френкеля дефекты 43, 418
Френкеля—Конторовой, модель дислокации 8, 63, 102
Функция волновая электрона 32
— напряжений 83, 91
F-центр 422, 435, 449, 464
F'-центр 455
- Хаазена—Келли эффект 207
Химический потенциал 332
Хлористый цезий, структура 22
Холла эффект 477
Хрупкость 259, 400
— влияние скорости дислокаций 405
— водородная 401
— низкотемпературная (хладноломкость) 400, 403
- Центр акцепторный 512
— анизотропный 453
— окраски 422, 433, 448
— парамагнитный 266
— сжатия, растяжения 62, 85, 98
Центральные силы 27
Цепочка вакансий 59, 73
Цинковая обманка, структура 22
- Частота перескоков 316, 336, 341, 436
Число координационное 22
- Шейка 403
Шокли дислокация частичная (половинная) 54, 387
Шоттки дефект 37, 43, 418
- Щель энергетическая 34, 434
- Эйнштейна модель кристалла 29
— соотношение 334, 429, 444
Экранирование 40, 164, 222
Экситон 435, 450, 453, 463
— захваченный 453
Экситонная полоса 453, 468
Экстинкция вторичная 267, 281
— первичная 267, 279
Экструзия 399
Электронная микроскопия, трансмиссионная 9, 117, 274
Электросопротивление, анизотропия 240
— вакансий 109
— дефектов точечных 109, 241
- Электросопротивление дислокации 110, 239, 516
— — растянутой 111
— закаленного металла 242
— идеальной решетки 36
— малоугольных границ 164
— межузельных атомов 109
— наклепанного металла 238
— облученного металла 240
Электростатические силы 25
Энергия активации внутреннего трения 291, 297, 301, 306, 309
— — — — в твердых растворах 321
— — — — гистерезисного 313
— — — — по границам зерен 314
— — — — движения дислокаций в германии 505
— — — — ступенек на дислокациях 69
— — — — диффузии 337
— — — — по границам зерен 347, 351
— — — — межузлиям 338
— — — — зависимость от напряжения 69, 193
— — — — источников Франка—Рида 133
— — — — миграции вакансий 254
— — — — межузельных ионов 457
— — — — освобождения дислокаций от примесных атомов 172
— — — — переползания 67, 191
— — — — пересечения дислокаций 150
— — — — ползучести по границам зерен 365
— — — — стационарной 198
— — — — роста зерен 376
— — — — самодиффузии в германии 521
— — — — стадии возврата 251
— — — — упорядочения 393
— — — — электропроводности 434
— нулевая 23, 29
— обменная 26
— поверхностная 377, 407
— пороговая смещения 218, 225
— связи дислокации с примесным атомом 160, 162, 166, 173
— — точечных дефектов 41, 446, 515
— скрытая (латентная) 248, 272
Энтродия активации роста зерен 376
— колебательная 45
— конфигурационная 43
— смещения 44
Эпитаксия 369, 411
Эффективное сечение столкновения 47, 220
Эффективное сечение столкновения для дейтронов 222
— — — — нейтронов 220
— — — — протонов 222
— — — — электронов 226
- Ядро дефекта 100
— дислокации 57, 102, 357
— — — — перераспределение электронов 487, 504
— — — — перестройка диффузионная 486, 504
— — — — полое 410
Ямки травления 114, 468, 500
Ячеистая структура 191, 201, 273, 368
Ячейка единичная (элементарная) кристалла 21

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редакторов перевода	5
Предисловие автора	13
Введение	15

Часть I

ОБЩИЕ СВОЙСТВА ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Глава 1. Кристалл без дефектов	21
§ 1. Кристаллическая решетка	21
§ 2. Физические свойства	23
§ 3. Колебания решетки	28
§ 4. Электронная структура кристаллов	32
Глава 2. Точечные дефекты в кристаллах	37
§ 1. Геометрические соображения	37
§ 2. Энергия образования точечных дефектов в кристаллах	39
§ 3. Точечные дефекты в термодинамическом равновесии	43
§ 4. Образование неравновесных концентраций вакансий и межузельных атомов	46
Глава 3. Геометрическое описание дислокаций	49
§ 1. Структура дислокаций	49
§ 2. Деформации и напряжения вокруг дислокаций	55
§ 3. Взаимодействие между дислокациями	58
§ 4. Взаимодействие между дислокациями и точечными дефектами	61
§ 5. Движение дислокаций	63
§ 6. Образование дислокаций	70
§ 7. Типы дислокаций в различных кристаллических структурах	74
Глава 4. Математическая теория дефектов решетки	77
§ 1. Введение	77
§ 2. Классическая теория упругости	77
§ 3. Особые точки в трехмерной задаче	84
§ 4. Особые точки в двумерной задаче	87
§ 5. Континуальная теория дислокаций	93
§ 6. Классификация дислокаций в упругом континууме	97
§ 7. Сила, действующая на дислокацию	99
§ 8. Дефекты в кристаллических твердых телах	100

Часть II

ДЕФЕКТЫ В МЕТАЛЛАХ

Глава 5. Особенности дефектов решетки в металлических кристаллах	109
§ 1. Электрическое сопротивление дефектов решетки в металлах	109
§ 2. Теплопроводность и дефекты решетки	112

§ 3. Рассеяние дислокациями рентгеновских лучей и электронов . . .	112
§ 4. Методы обнаружения дефектов решетки	113
Глава 6. Пластическая деформация металлов как результат перемещения дислокаций	118
§ 1. Визуальные характеристики пластической деформации	118
§ 2. Критическое скалывающее напряжение для скольжения в металлах и зависимость между напряжением и деформацией (кривая деформации)	123
§ 3. Дислокационная теория скольжения	126
§ 4. Упрочнение	129
Глава 7. Образование дефектов в процессе пластической деформации	132
§ 1. Источники дефектов в монокристаллах, находящихся под действием напряжений	132
Глава 8. Деформационное упрочнение в гранецентрированных кубических кристаллах	139
§ 1. Взаимодействие между дислокациями	139
§ 2. Кривая деформации гранецентрированных кубических монокристаллов	143
§ 3. Деформационное упрочнение при легком скольжении	146
§ 4. Деформационное упрочнение на стадии II	148
§ 5. Третья стадия кривой деформации. Влияние температуры	150
§ 6. Деформация при разных температурах. Разупрочнение в процессе деформации	153
Глава 9. Взаимодействие дислокаций с примесями	156
§ 1. Взаимодействие дислокаций с атомами примеси	156
§ 2. Величина энергии взаимодействия дислокаций с точечными дефектами	162
§ 3. Закрепленные дислокации под действием напряжения. Микрокрип	166
§ 4. Термическое освобождение дислокаций. Задержанное течение	169
Глава 10. Упрочнение сплавов. Старение	177
§ 1. Деформационное старение	177
§ 2. Дисперсионное твердение	180
§ 3. Упрочнение в твердых растворах. Влияние упорядочения	183
Глава 11. Отжиг, полигонизация и процессы возврата	186
§ 1. Влияние отжига	186
§ 2. Полигонизация	187
§ 3. Возврат как термически активируемый процесс	189
§ 4. Миграция границ зерен	192
Глава 12. Ползучесть	193
§ 1. Введение	193
§ 2. Неустановившаяся ползучесть	194
§ 3. Установившаяся ползучесть	197
§ 4. Ползучесть в почти совершенных неметаллических кристаллах	199
§ 5. Ползучесть по границам зерен и вакансионная ползучесть	199
Глава 13. Особые случаи пластической деформации металлов	203
§ 1. Эффект Баушингера	203
§ 2. Влияние размеров и поверхности	207

§ 3. Пластическая деформация в поликристаллических металлах	208
§ 4. Деформация посредством механического двойникования . . .	212
§ 5. Изгибы и сбросы при деформации	216
Глава 14. Образование точечных дефектов в неравновесных условиях	218
§ 1. Возникновение дефектов при пластической деформации	218
§ 2. Возникновение точечных дефектов при облучении	218
§ 3. Возникновение дефектов при закалке	232
Глава 15. Влияние дефектов решетки на физические свойства металлов . . .	237
§ 1. Электрическое сопротивление	237
§ 2. Теплопроводность решетки	245
§ 3. Энергия, запасаемая при наклепе, облучении и закалке . . .	249
§ 4. Изменение объема и параметра решетки	249
§ 5. Термический возврат эффектов, вызванных дефектами решетки	250
§ 6. Влияние облучения быстрыми частицами и закалки на ме- ханические свойства металлов	257
Глава 16. Влияние дефектов решетки на физические свойства кристаллов	261
§ 1. Ядерный магнитный резонанс в несовершенных кристаллах . .	261
§ 2. Дифракция рентгеновских лучей на дефектах решетки	266
§ 3. Особые случаи рентгеновского рассеяния	275
§ 4. Дифракция нейтронов на дефектах решетки	279
§ 5. Дислокации и магнитные свойства	284
Глава 17. Внутреннее трение в металлах	287
§ 1. Механизмы внутреннего трения	287
§ 2. Экспериментальное изучение внутреннего трения	295
§ 3. Выводы	331
Глава 18. Диффузия в кристаллах	332
§ 1. Феноменологическая теория диффузии	332
§ 2. Атомная теория диффузии	334
§ 3. Влияние давления и температуры	340
§ 4. Эффект Киркендолла	342
§ 5. Диффузия по границам зерен	346
§ 6. Ускорение диффузии за счет неравновесных точечных дефек- тов и вдоль отдельных дислокаций	352
Глава 19. Границы зерен	356
§ 1. Геометрия границ зерен	356
§ 2. Энергия дислокационных границ зерен	361
§ 3. Движение дислокационных границ зерен	364
§ 4. Большеугольные границы зерен	364
§ 5. Взаимодействие границ зерен с другими дефектами решетки . .	365
§ 6. Особые типы границ зерен; субграницы; когерентные и полу- когерентные границы	368
Глава 20. Рекристаллизация и рост зерен	370
§ 1. Феноменология	370
§ 2. Зарождение и рост зерен (формальная теория)	375
§ 3. Рекристаллизация и возврат	377
§ 4. Текстуры рекристаллизации	379
Глава 21. Фазовые превращения и распад	383
§ 1. Фазовые превращения	383

§ 2. Образование двойников отжига и мартенситные превращения	383
§ 3. Превращения, обусловленные диффузией	389
Глава 22. Усталость и разрушение	396
§ 1. Усталость	396
§ 2. Разрушение	400
§ 3. Интеркристаллитное разрушение	405
Глава 23. Рост и дефекты кристаллов	407
§ 1. Рост кристаллов с точки зрения теории дислокаций	407
§ 2. Особые случаи роста	411

Часть III

ДЕФЕКТЫ В НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Глава 24. Основные свойства дефектов в ионных кристаллах	417
§ 1. Различие между дефектами в металлах и неметаллах	417
§ 2. Точечные дефекты в ионных кристаллах	418
§ 3. Равновесие точечных дефектов в ионных полупроводниках . .	420
§ 4. Диффузия и ионная проводимость	428
§ 5. Дислокации в ионных кристаллах	430
§ 6. Электронная проводимость и центры окраски	433
Глава 25. Дефекты решетки и электрические свойства ионных кристаллов . .	436
§ 1. Собственная ионная проводимость	436
§ 2. Дислокации и ионная проводимость	437
§ 3. Примесная проводимость	440
§ 4. Диффузия	444
Глава 26. Оптические свойства ионных кристаллов с дефектами	448
§ 1. Центры окраски в щелочногалогенных соединениях	448
§ 2. Фотопроводимость	456
§ 3. Фотолитическое окрашивание галогенных соединений серебра	457
Глава 27. Пластическая деформация и облучение ионных кристаллов	459
§ 1. Общее рассмотрение	459
§ 2. Эффект Иоффе и поверхностные источники	462
§ 3. Взаимодействие дислокаций и точечных дефектов	463
§ 4. Оптическое поглощение и пластическая деформация (кроме центров окраски)	467
§ 5. Действие электронного и нейтронного облучения на ионные кристаллы	470
Глава 28. Электрические свойства гомеопольных элементарных полупроводников (германий и кремний)	472
§ 1. Электропроводность	472
§ 2. Влияние дислокаций на электрические свойства германия и кремния	479
§ 3. Влияние точечных дефектов	482
Глава 29. Дислокации и другие дефекты в гомеопольных кристаллах со структурой алмаза	484
§ 1. Дислокации в кристаллах со структурой алмаза	484
§ 2. Точечные дефекты в структуре алмаза	492
Глава 30. Пластическая деформация и облучение материалов со структурой алмаза, в частности германия	494

§ 1. Общие представления о пластических свойствах гомеополярных кристаллов	494
§ 2. Деформация германия при низких и средних температурах . .	496
§ 3. Дислокации, линии скольжения и ямки травления	500
§ 4. Деформация при высоких температурах. Термические напряжения	501
§ 5. Дислокационная теория пластического течения почти совершенных кристаллов	502
§ 6. Механическое двойникование в решетке алмаза	509
§ 7. Пластическая деформация и электрические свойства германия и кремния	511
§ 8. Облучение и закалка материалов со структурой алмаза . . .	518
Глава 31 Диффузия дефектов и внутреннее трение в германии и кремнии . .	521
§ 1. Диффузия в германии и кремнии	521
§ 2. Выпадение меди и никеля в германии	522
§ 3. Диффузия и дислокации	528
§ 4. Внутреннее трение в германии и кремнии	529
Л и т е р а т у р а	532
Англо-русский словарь некоторых терминов теории дефектов в кристаллах . .	565
Именной указатель	567
Предметный указатель	572

В а н-Б ю р е н

ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

Редакторы Н. Л. ТЕЛЕСНИН и Р. Ю. ПОПОВ

Художник Л. Г. Ларский

Художественный редактор Е. И. Подмарькова

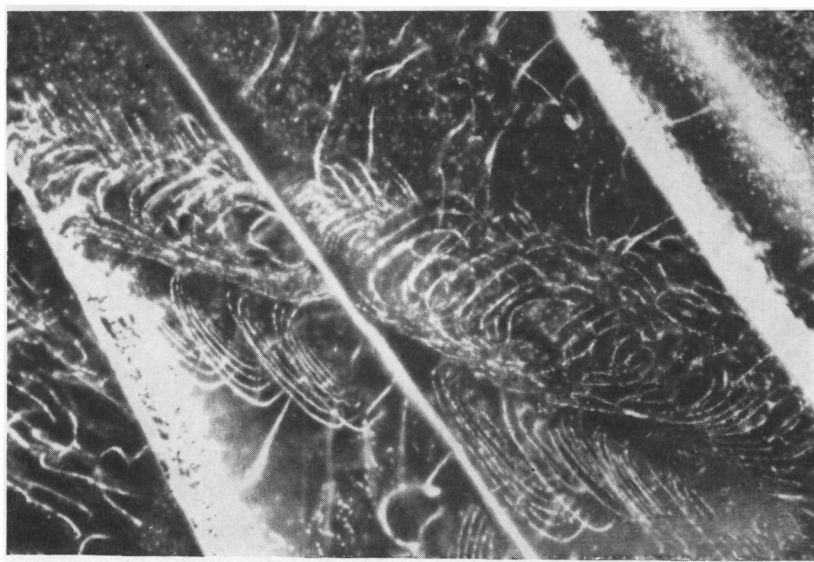
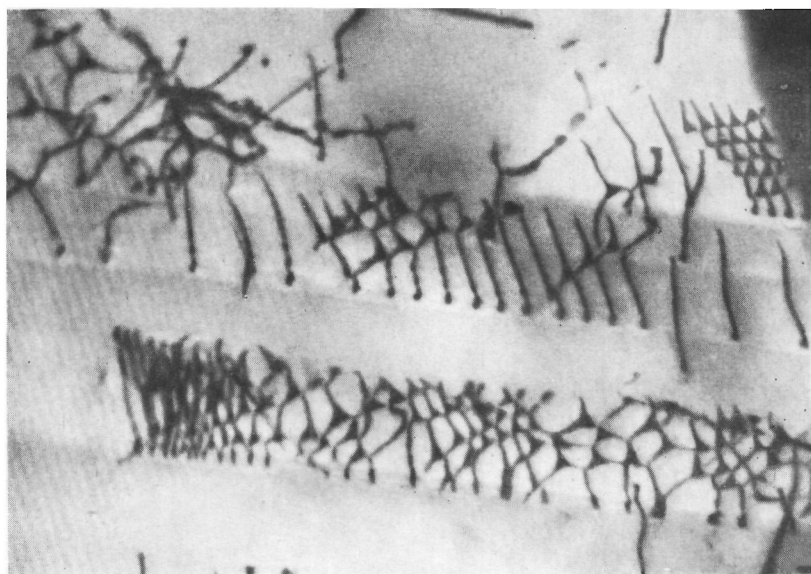
Технический редактор В. П. Рыбкина

Сдано в производство 27/II 1962 г. Подписано к печати 10/VIII 1962 г. Бумага 70×108^{1/16}—19,90 бум. л. 53,1. печ. л., в т/ч 18 вкл. Уч.-изд. л. 45,5. Изд. № 2/891. Цена 3р. 47 к. Зак. 180.

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 5 Мосгорсовнархоза, Москва, Трехпрудный пер., 9



Примеры различных пространственных распределений дислокаций. Вверху — электронная микрофотография фольги из нержавеющей стали, полученная в проходящем свете; видны сетки дислокаций в линии скольжения ($30\,000\times$; Хирш, Партридж и Сигал). Внизу — оптическая микрофотография декорированного кристалла KCl; видны источники дислокаций ($550\times$; Амелинке).



Фото 1. Микрофотография декорированных геликоидальных дислокаций в NaCl (Амелинке и др. [1]).

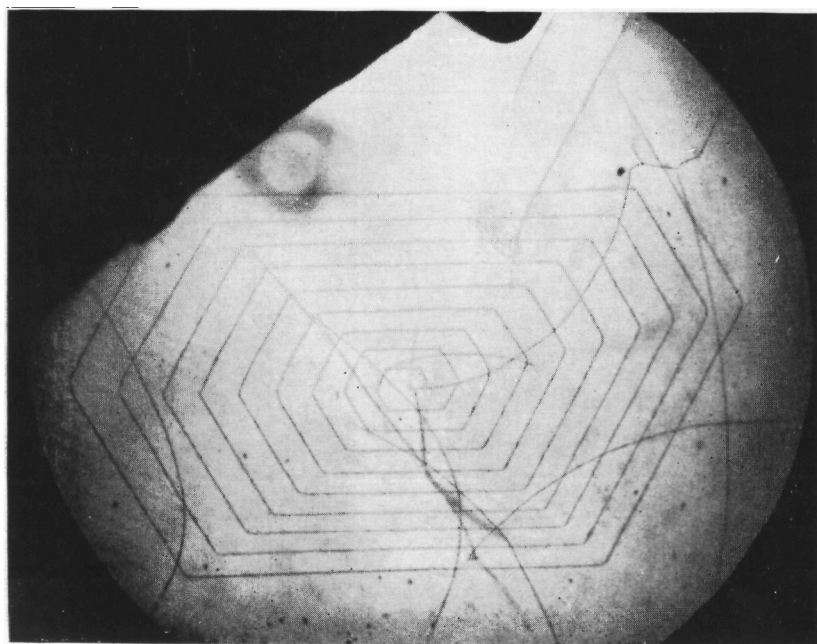
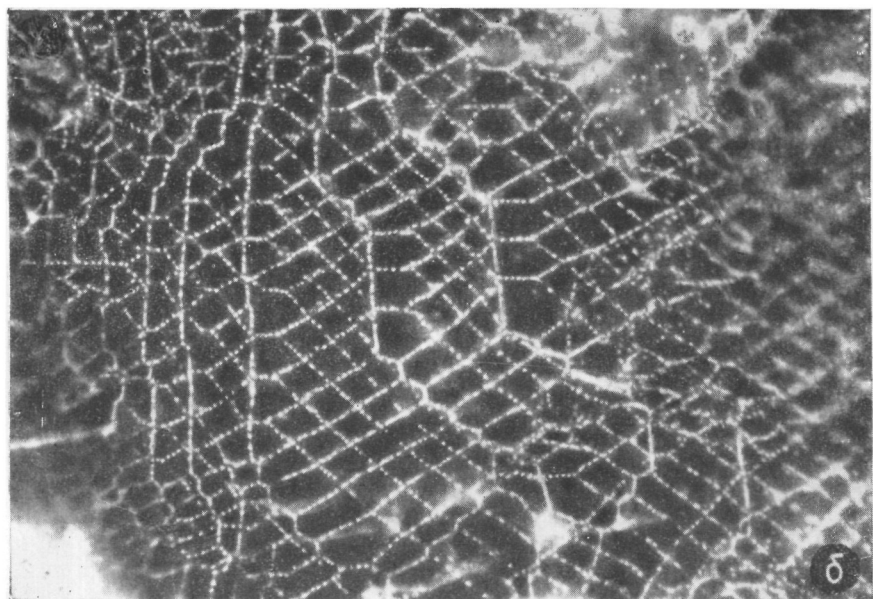
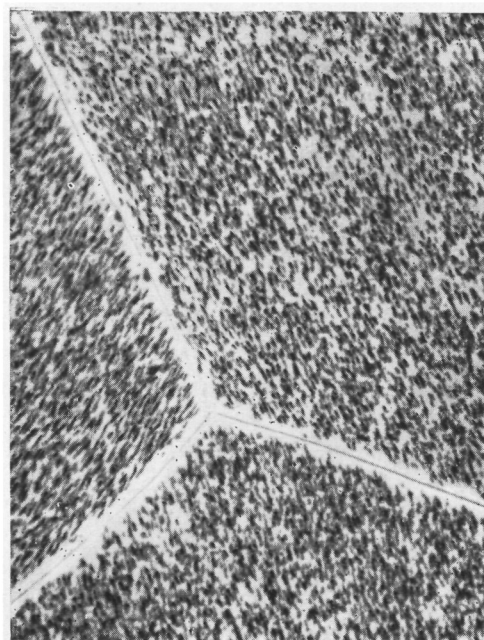


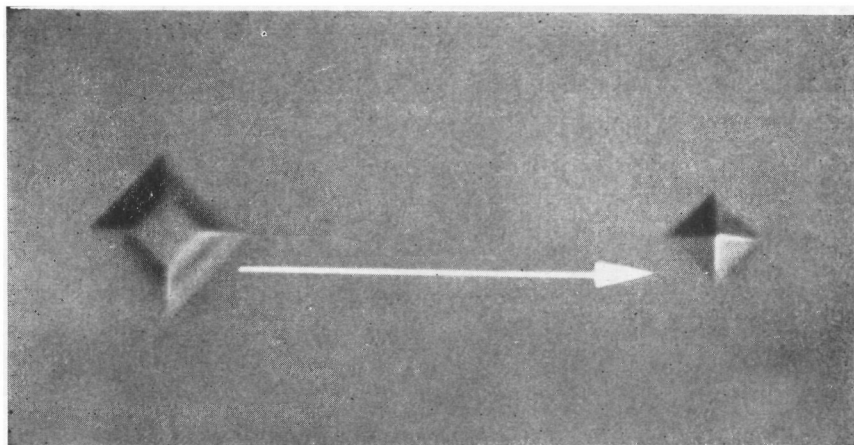
Фото 2. Пример источника Франка — Рида, наблюдаемого в кремнии (Дэш [13]).



Ф о т о 3. Два примера визуально наблюдаемых пространственных дислокационных сеток в кристаллах типа KCl (Амелинке [2]).
 а — KBr(+AgBr); б — KCl(+AgCl) (600 $\times$). Метод получения подобных микрофотографий описан в гл. 5.

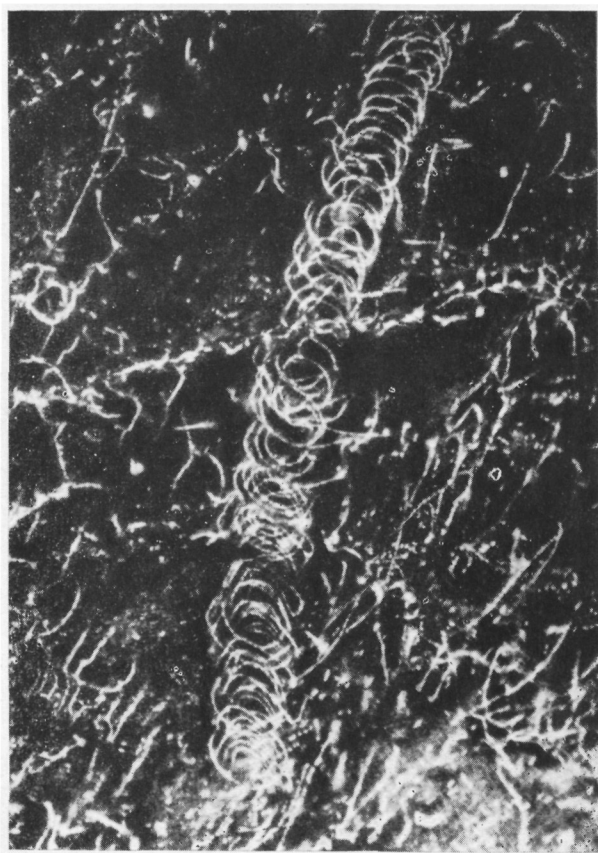


Ф о т о 4. Фотография, подтверждающая отсутствие дислокационных ямок травления в зонах, через которые прошли границы зерен в деформированном алюминии, подвергнутом рекристаллизационному отжигу (120 $\times$) (Вийон и Лакомб [42]).



Ф о т о 5. Ямки травления на деформированном фтористом литии (1000 $\times$) (Гилман и Джонстон [15]).

Ямка, образовавшаяся от предыдущего деформирования (слева), имеет теперь плоское дно; это означает, что в ней больше нет дислокации. Дислокация передвинулась на некоторое расстояние в сторону, и на ней образовалась новая маленькая ямка.



Ф о т о 6. Петли дислокаций вдоль фронта трещины в кристалле KCl (Амелинке [2]).

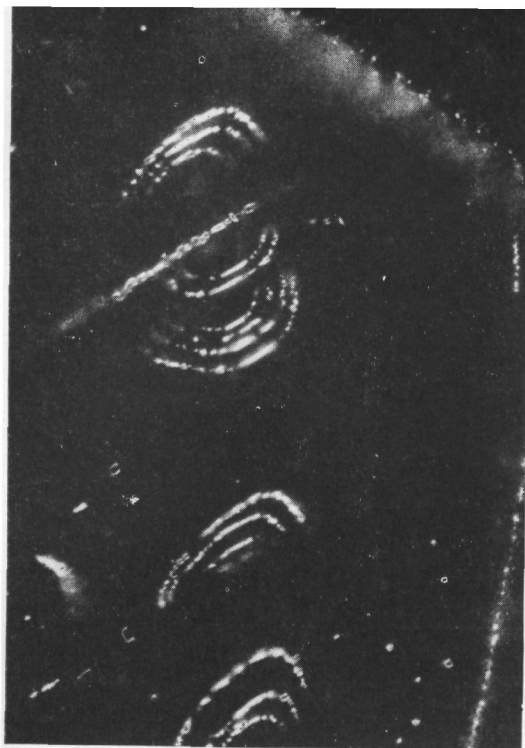


Фото 7. Поверхностные источники в расколотом по спайности кристалле KCl (+AgNO₃) (Амелинкс [2]).

Декорирование путем облучения рентгеновскими лучами с последующим отжигом

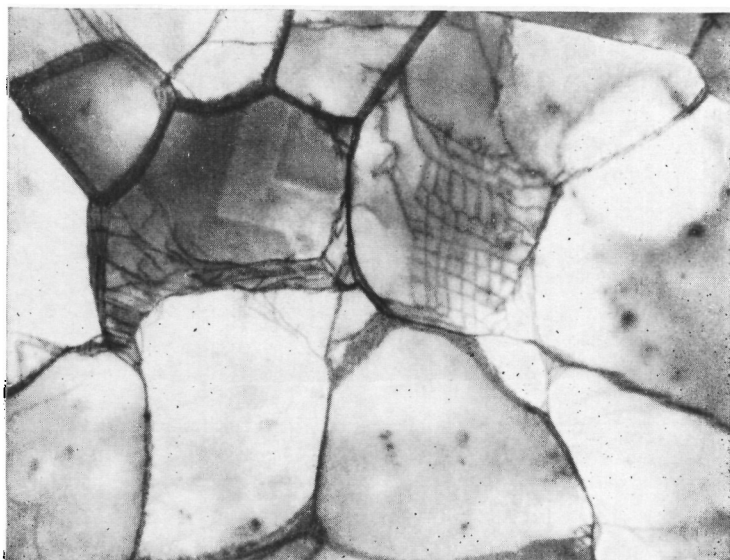


Фото 8. Хорошо развитая дислокационная структура в сильно деформированном алюминии (Вилаи [46a]).

Нормаль к поверхности фольги параллельна оси [100]. Сетка, заметная в одном из зерен, состоит из дислокаций, которые примерно параллельны направлению [110], и, вероятно, соответствует границе кручения, образованной сеткой винтовых дислокаций в плоскости (100).

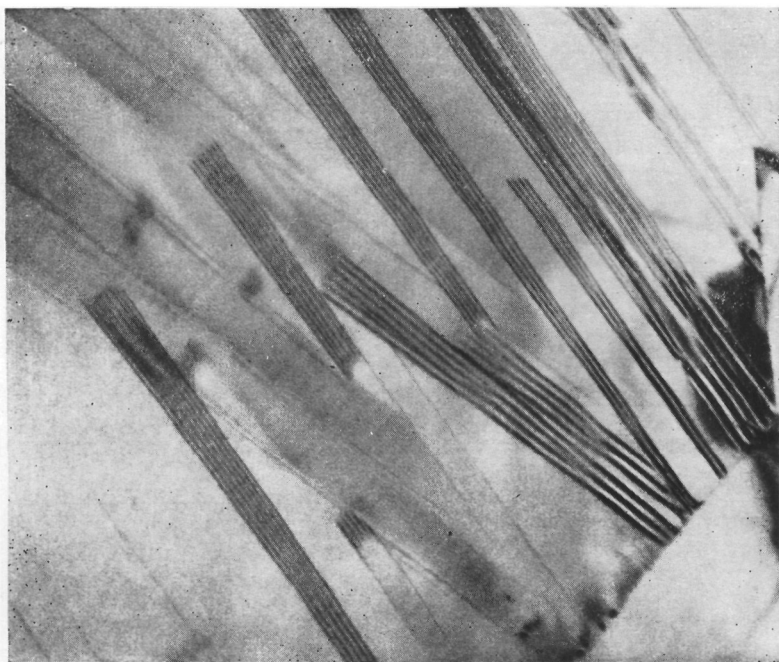


Фото 9. Широкие дефекты упаковки, ограниченные частичными дислокациями (перожавающая сталь) (Вилан и др. [46]).

Дефекты пронизывают фольгу насквозь. Параллельные линии представляют собой интерференционные полосы, которые образуются в результате интерференции электронных пучков, дифрагирующих от частей кристалла с двух сторон поверхности дефекта упаковки.

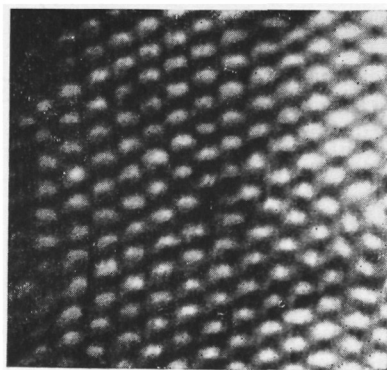


Фото 10. Картина муара от слоя палладия (111), нанесенного на пленку золота (Бассет и др. [47]).

Линия «атомов», оканчивающаяся в средней части фигуры, соответствует дислокации с вектором Бюргерса $\frac{1}{2}a \langle 110 \rangle$.

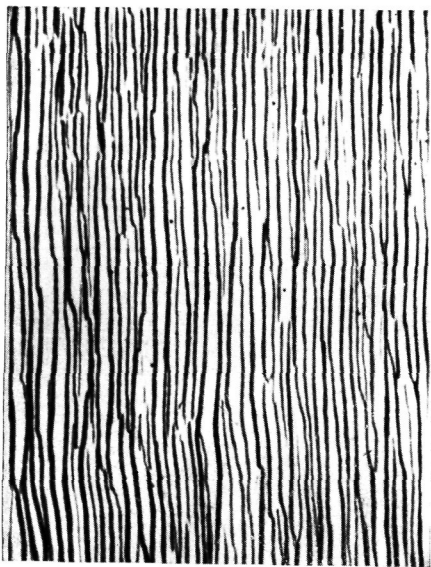


Фото 11. Линии скольжения на поверхности кристалла алюминия, деформированного на 20% (190×) (Кан [6]).

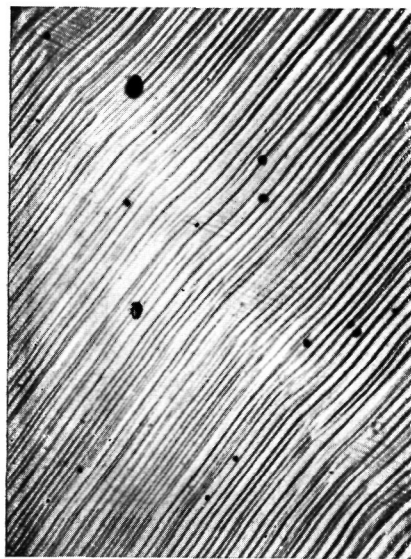


Фото 12. Полоса сброса, или полоса деформации на кристалле алюминия после 20-процентной деформации (250×) (Кан [6]).

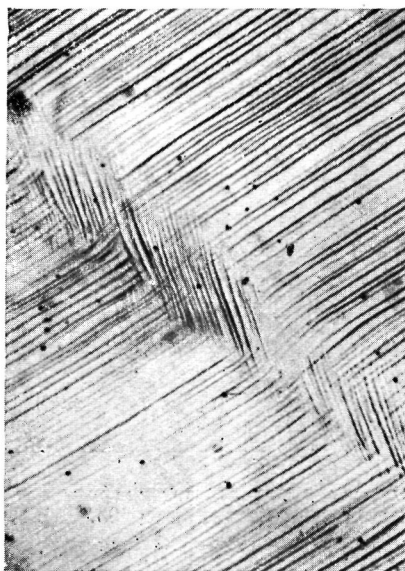


Фото 13. Полоса вторичного скольжения на кристалле алюминия после 20-процентной деформации (190×) (Кан [6]).

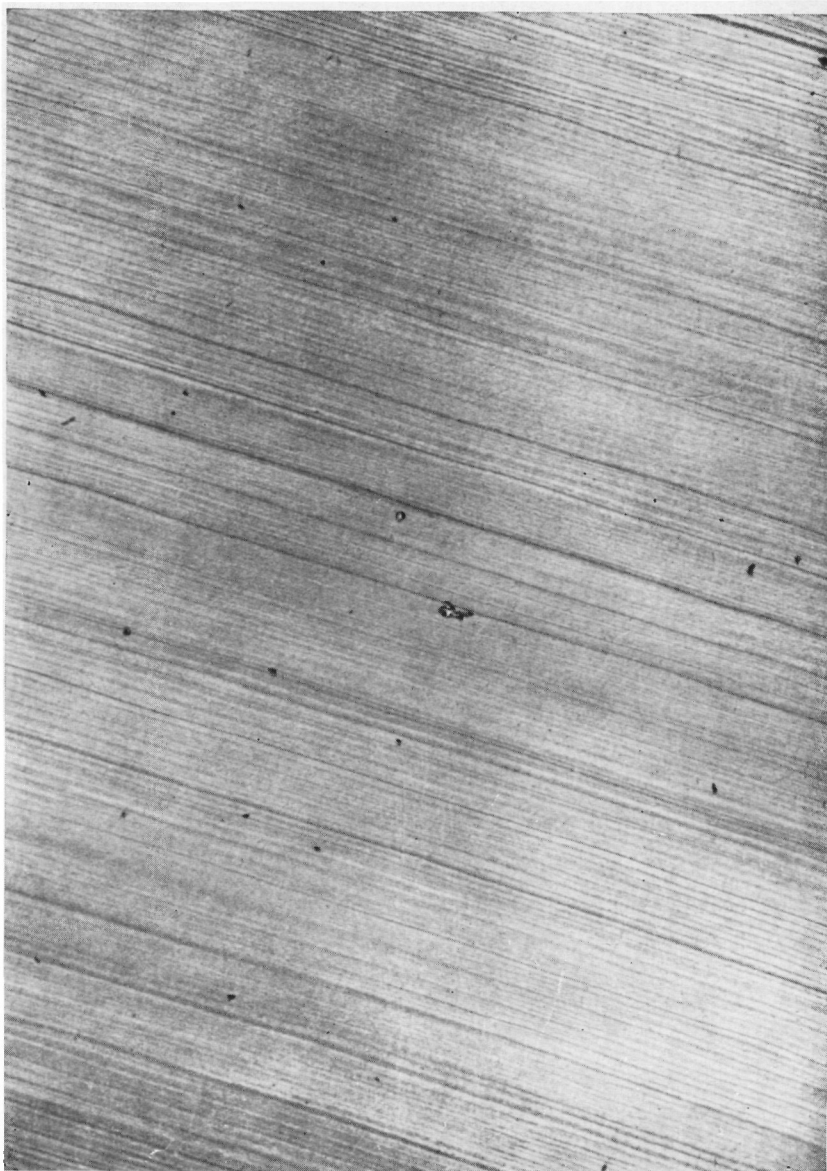


Фото 14. Электронномикроскопическая фотография кристалла алюминия после 20-процентной деформации при 90° K ($12\,500\times$).
Заметно только тонкое скольжение (элементарное скольжение).

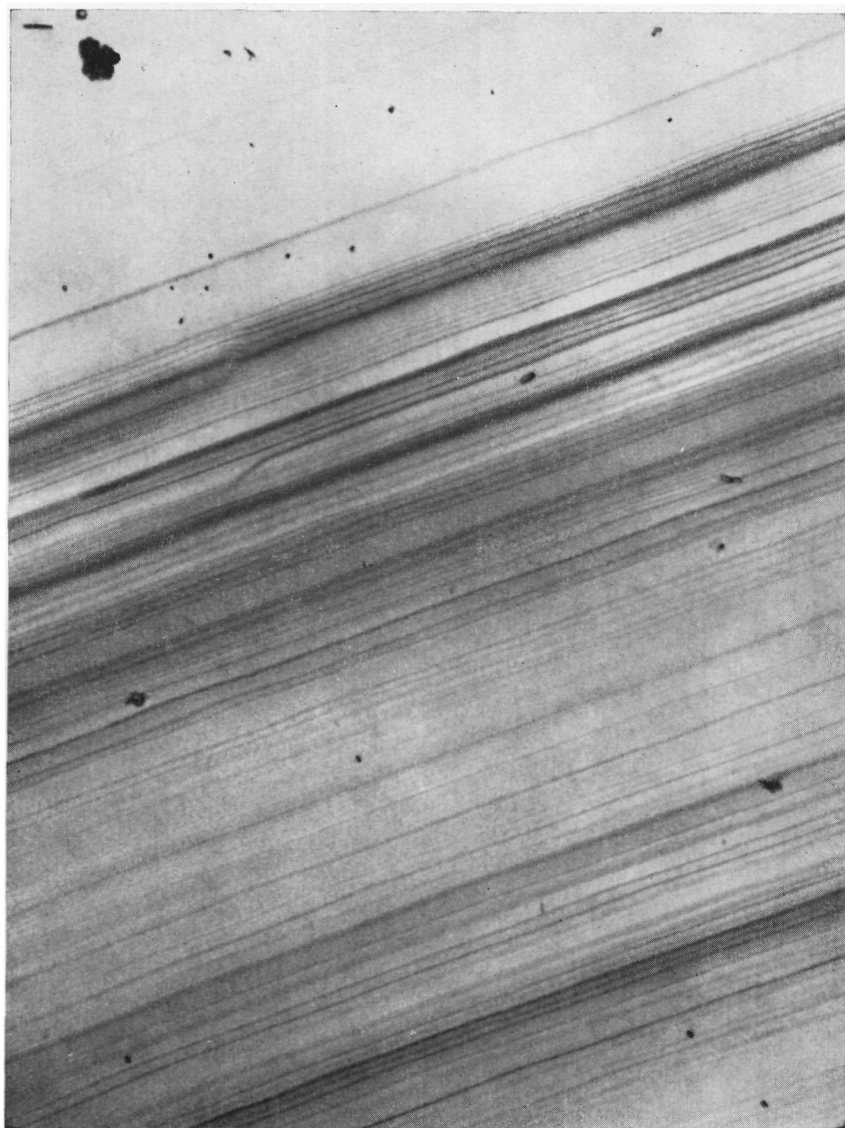
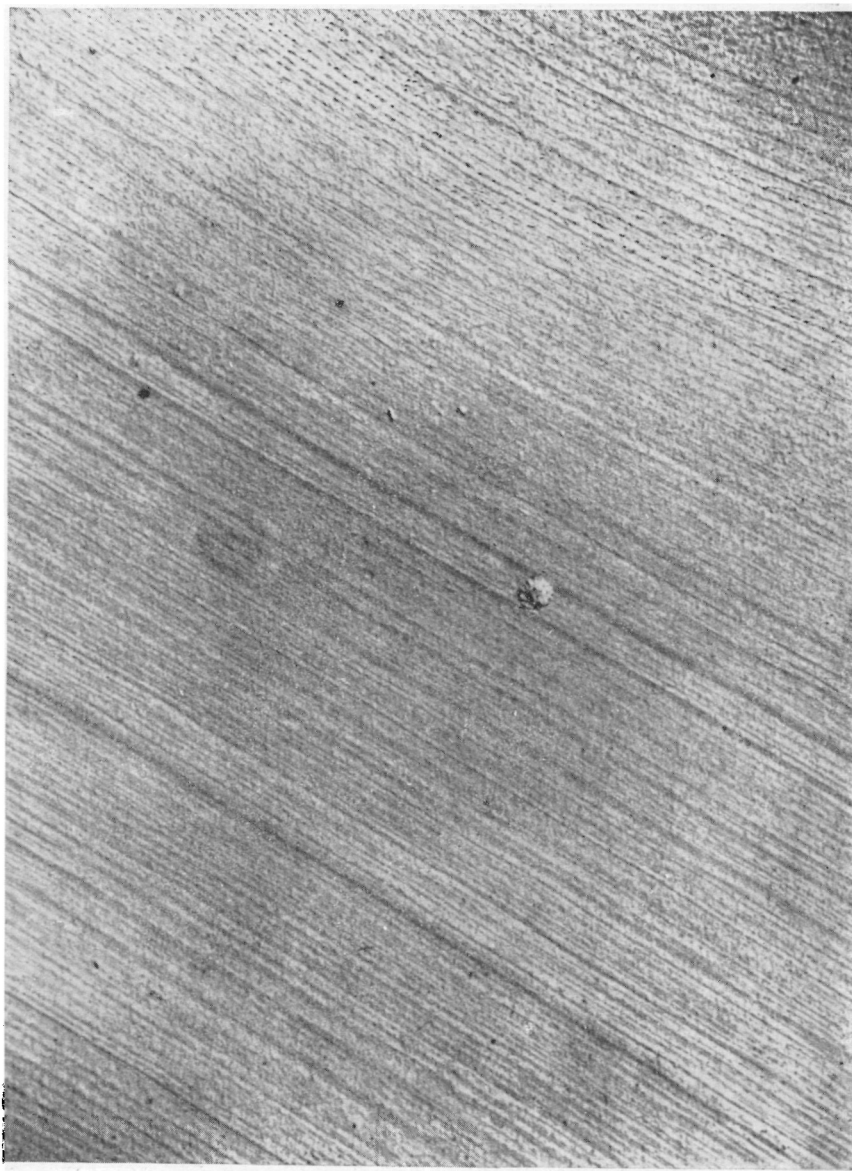


Фото 15. Кристалл алюминия, деформированный на 30% при комнатной температуре (12 500×).

Большинство линий тонкого скольжения сгруппировалось в полосы скольжения.



Ф о т о 16. Электронномикроскопическая фотография линий скольжения в монокристалле меди, деформированном при комнатной температуре; $\varepsilon = 8\%$ (стадия I); тонкое скольжение (18 000 $\times$).

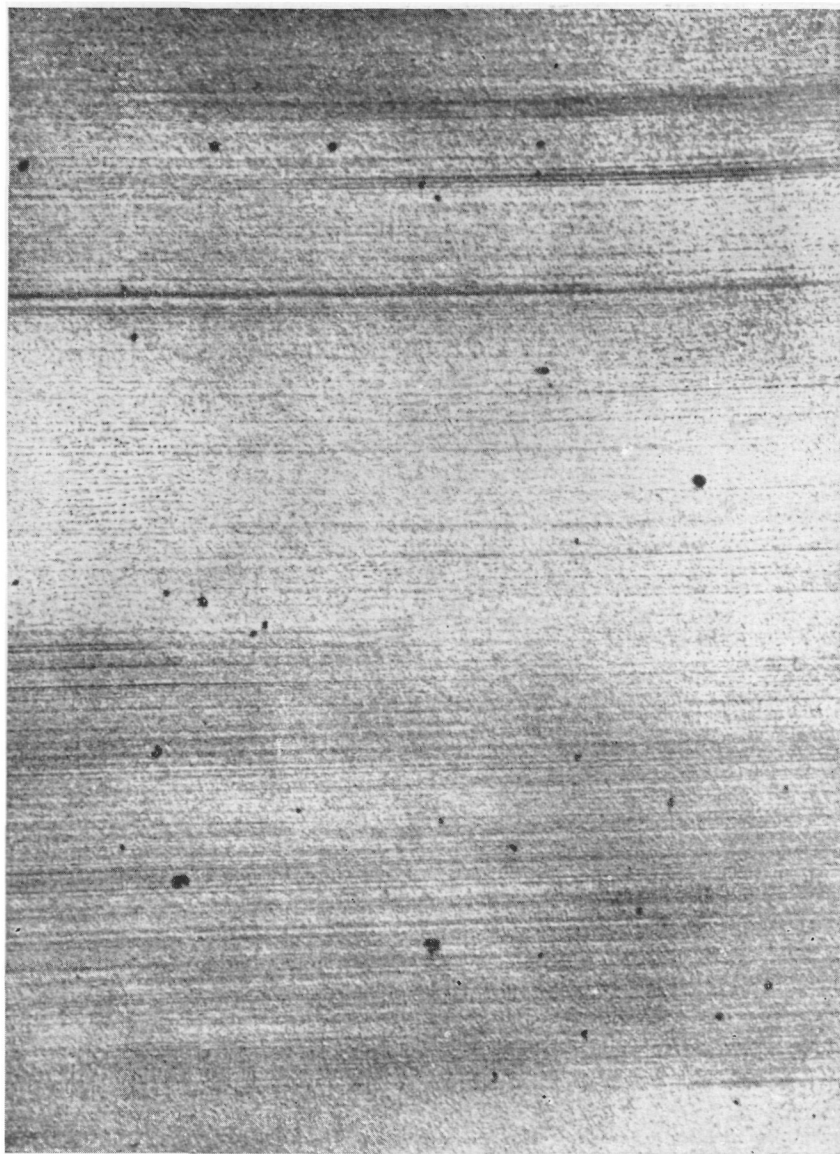


Фото 17. То же, что на фото 16, но для $\epsilon \approx 25\%$ (стадия II): структурированное тонкое скольжение ($13\,000\times$).

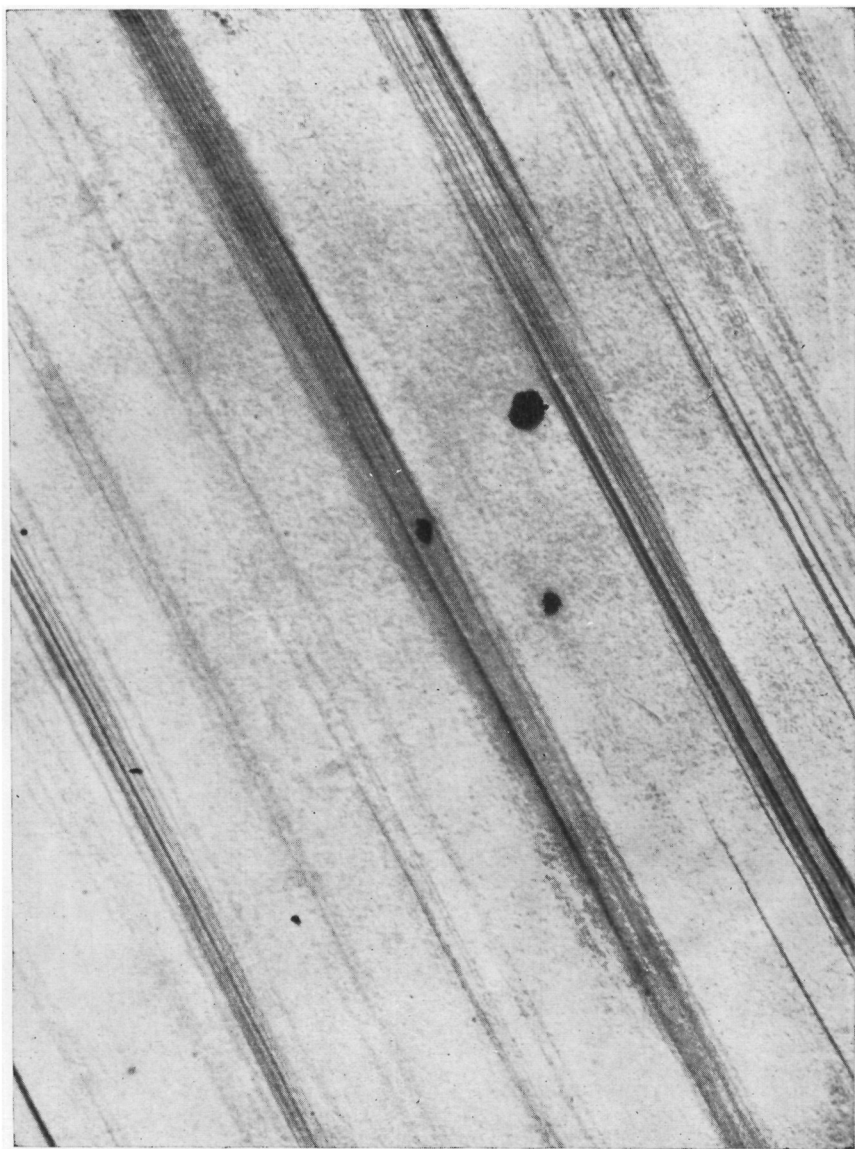


Фото 18. То же, что на фото 16, но для $\epsilon=45\%$ (стадия *III*): полосы скольжения с поперечным скольжением ($12\,500\times$).

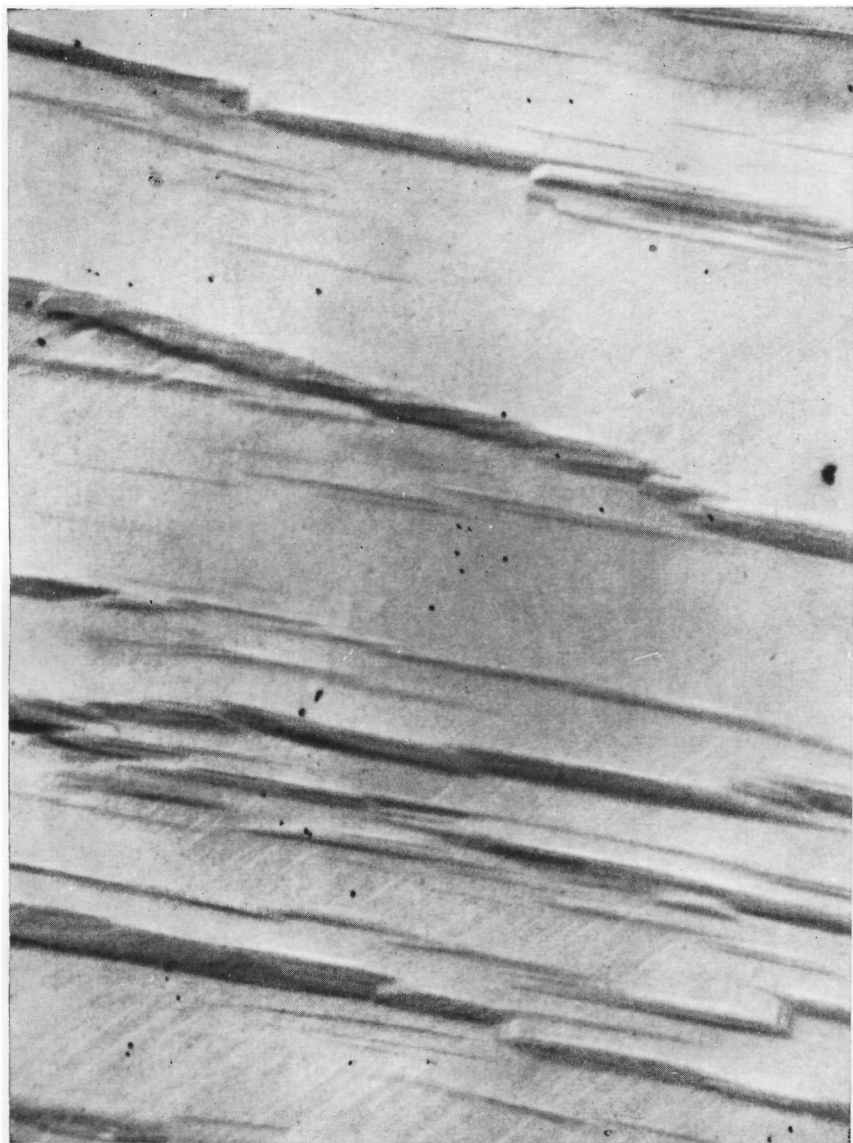


Фото 19. То же, что на фото 16, но для $\epsilon=65\%$ (стадия III): фрагментированные полосы скольжения (7000 $\times$).

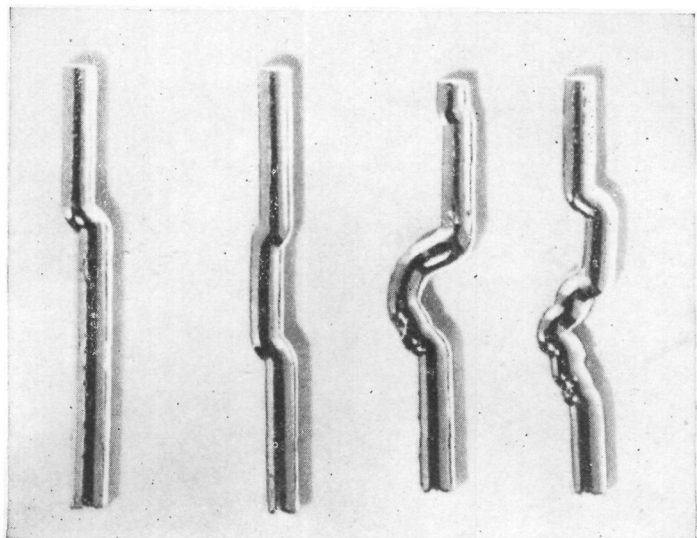
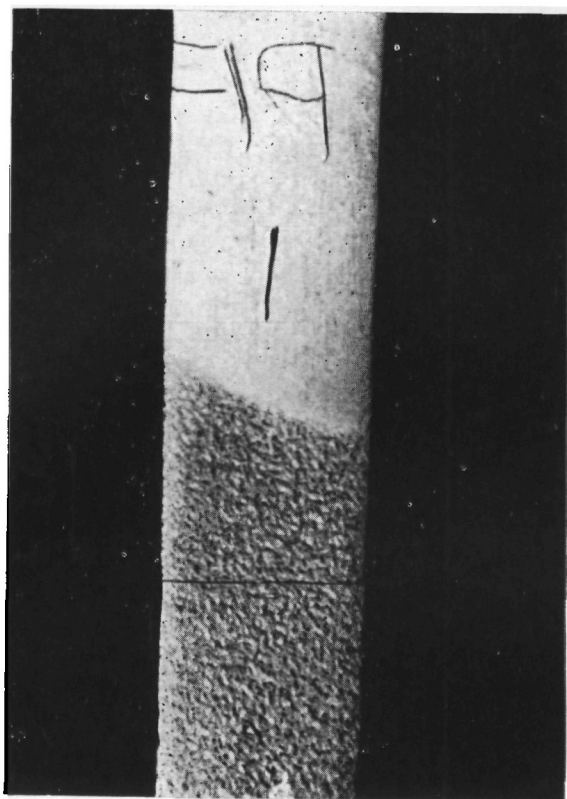


Фото 20. Сбросы в монокристаллах цинка (Гилман).



Ф о т о 21. Полоса Людерса в растянутом поликристаллическом образце из малоуглеродистой стали (Помер [21]).

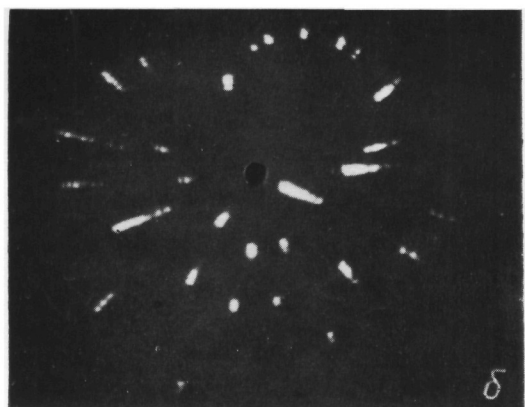
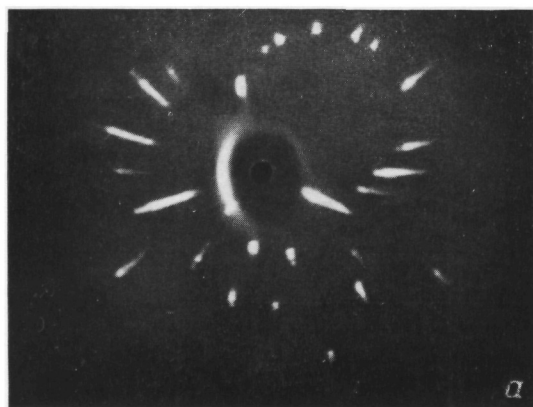
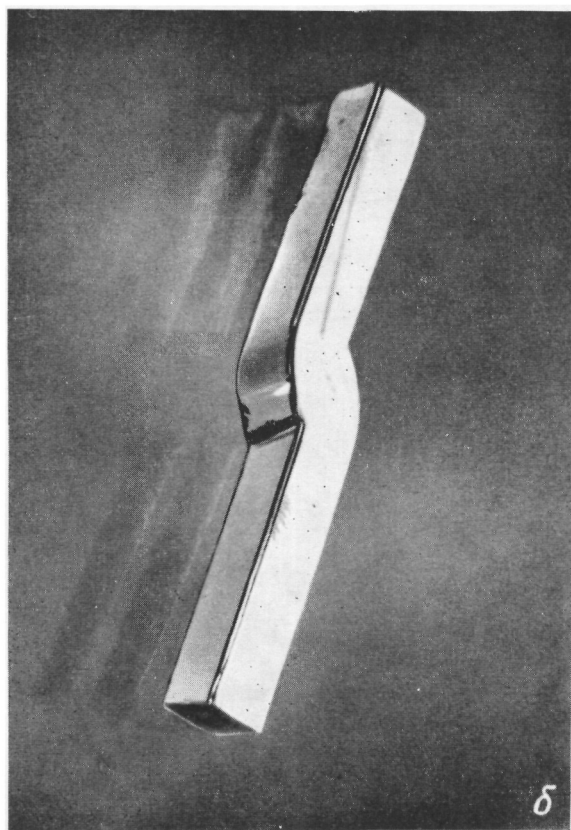
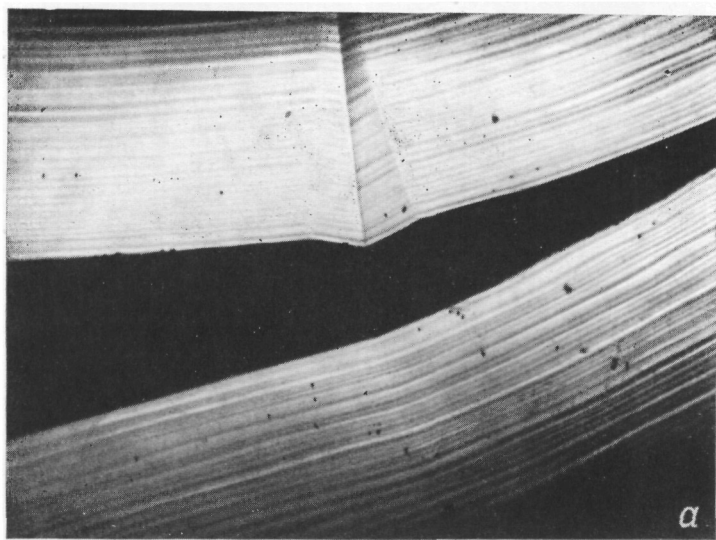


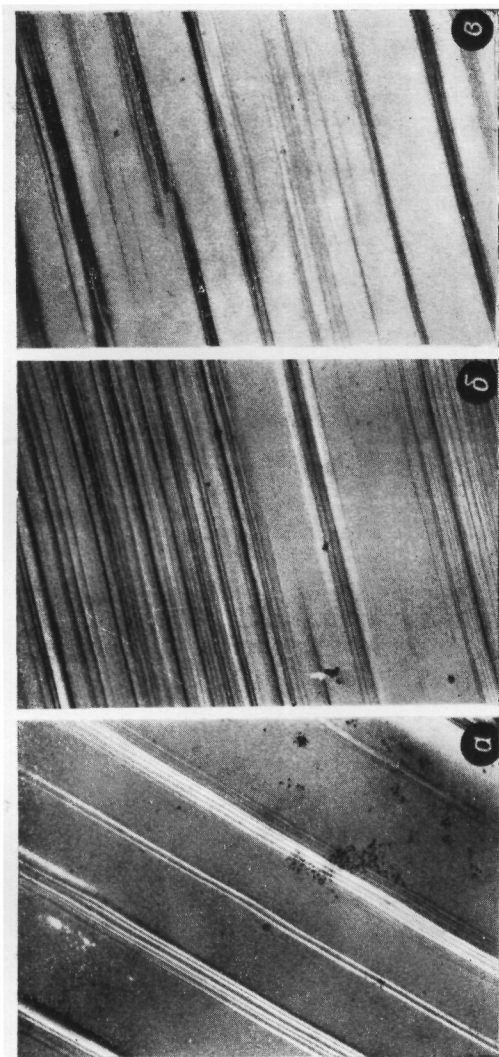
Фото 22. *a* — астеризм на лауэграмме монокристалла алюминия, растянутого на 7%; *б* — рентгенограмма того же кристалла после 36-часового отжига при 590° С (Кап [6]).



Фото 23. Линии скольжения в поликристаллическом образце алюминия высокой чистоты, растянутом на несколько процентов (Боас и Огилви [7]).



Ф о т о 24. *a* — изгиб плоскостей, возникший при повышенной температуре в подвергнутом сжатию монокристалле цинка; *б* — сбросы в монокристаллическом бруске кадмия, подвергнутом сжатию в направлении плоскости базиса (Гилман [48]).



Ф о т о 25. Фотографии поверхности облученных нейтронами и деформированных кристаллов меди (суммарная доза $6 \cdot 10^{17}$ нейтронов см^{-2} ; 5000 $\times$). Эти фотографии следует сравнить с фото 16. 19. а отмечает области легкого скопления (0,5-процентной деформации), наблюдается сильный разрыв между облученными и необлученными кристаллами; б и в иллюстрируют тот факт, что по мере увеличения деформации эти разрывы постепенно становятся менее заметными.

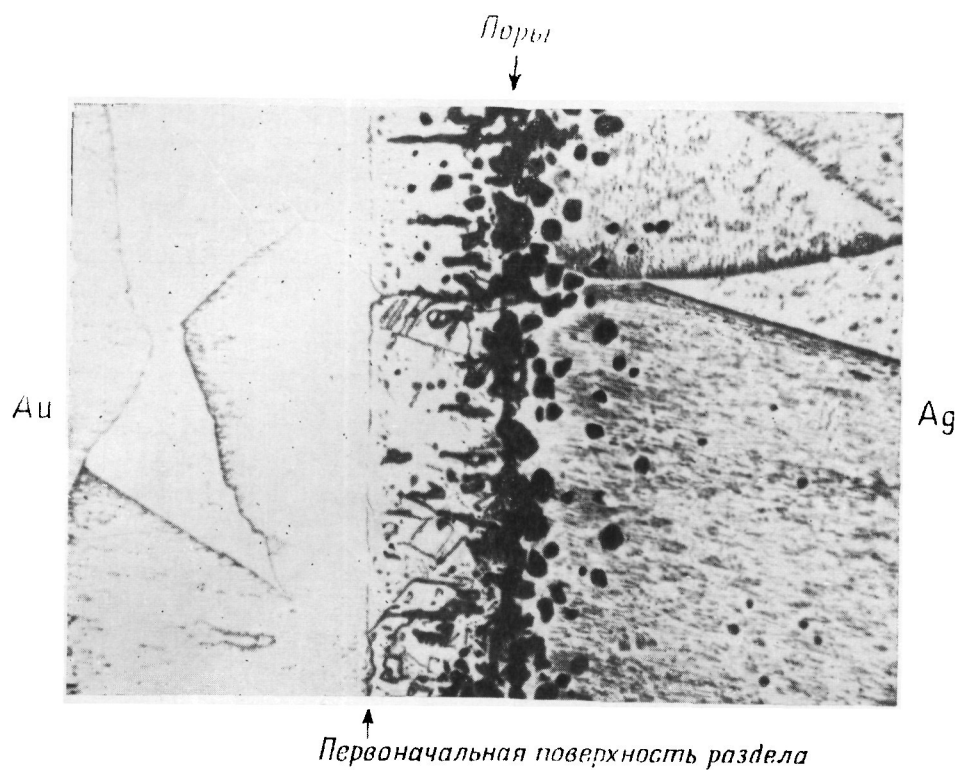


Фото 26. Поры вблизи первоначальной границы раздела диффузионной пары Au — Ag, возникшие в результате эффекта Киркендалла на стороне быстро диффундирующей компоненты (Ag) (неопубликованная фотография Хеймана).

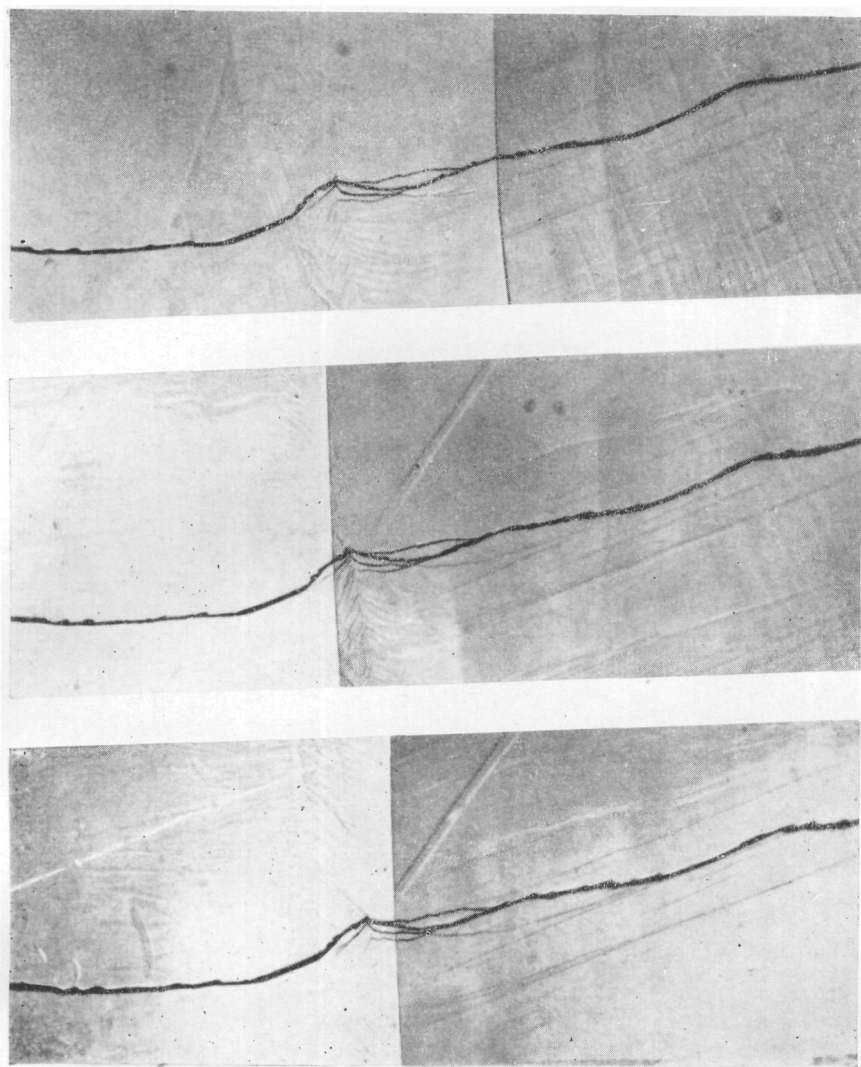


Фото 27. Перемещение простой наклонной границы под действием приложенных скальвающих напряжений (Паркер и Уэнбери [27]).

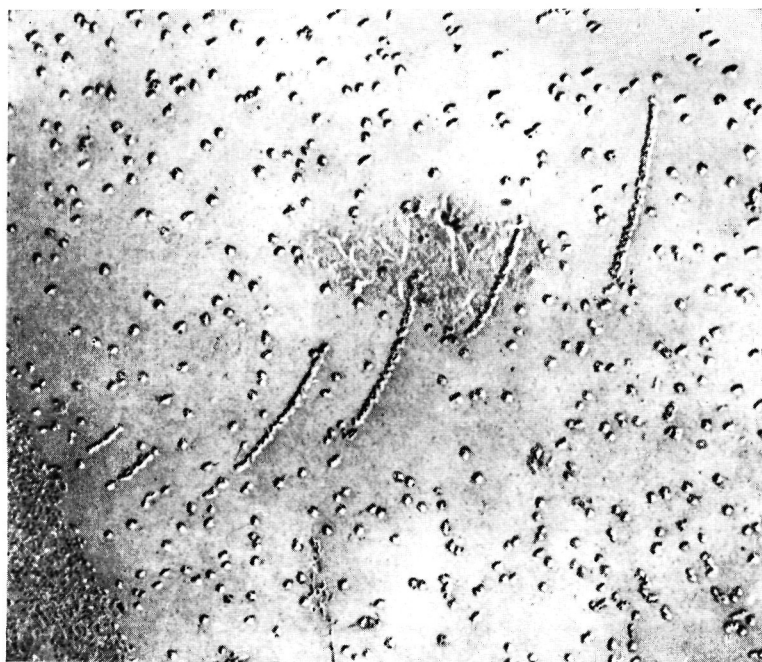


Фото 28. Дислокационные петли источника Франка — Рида в сплаве $\text{Si} - \text{Al}$, расположенные почти параллельно поверхности шлифа (Вильсдорф [41]).
Наблюдение возможно вследствие выпадения на дислокациях θ -фазы.

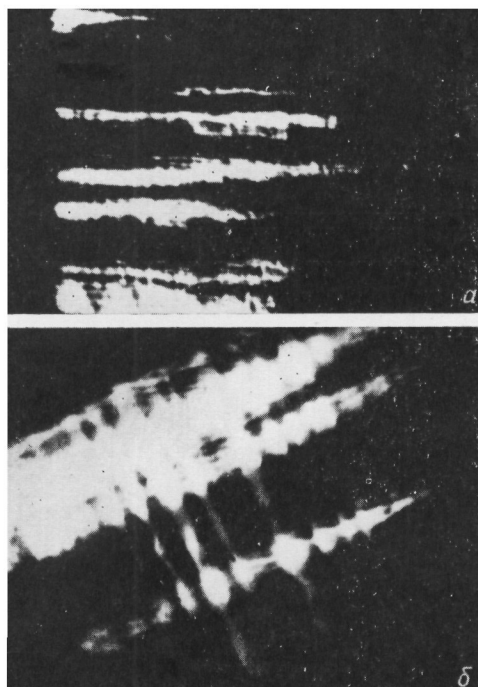


Фото 29. Полосы двойного лучепреломления в кристаллах КСl, подвергнутых сжатию (Судзуки [35]).

Направление сжатия $[100]$. a — 0,4-процентная деформация; существуют полосы, относящиеся только к одной системе скольжения; $б$ — 2-процентная деформация; около поверхности появляются полосы, относящиеся ко второй системе скольжения.

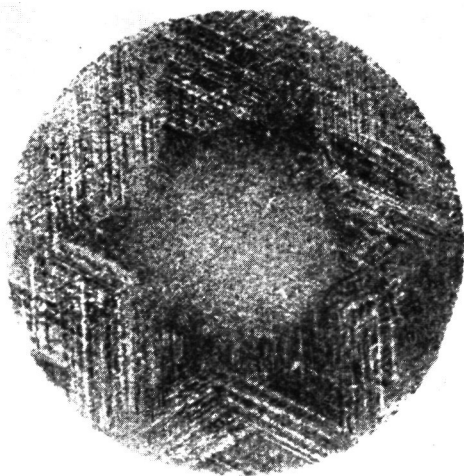


Фото 30. Распределение ямок травления, полученных при травлении в поперечном сечении (111) цилиндрического кристалла с осью [110] (Пеннинг [36])

Кристалл охлаждался в струе газа от 850°C .

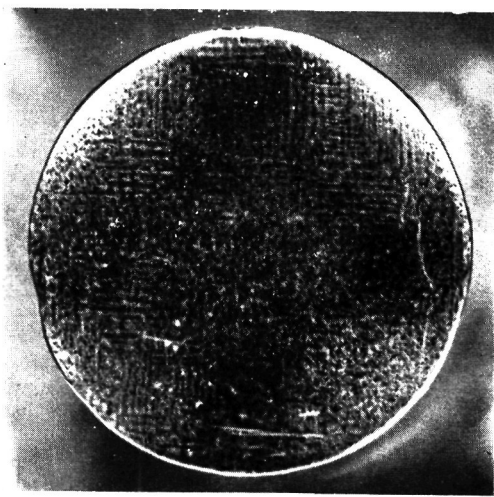


Фото 31. Распределение ямок травления в поперечном сечении (100) кристалла с осью [100] (Пеннинг [36]).

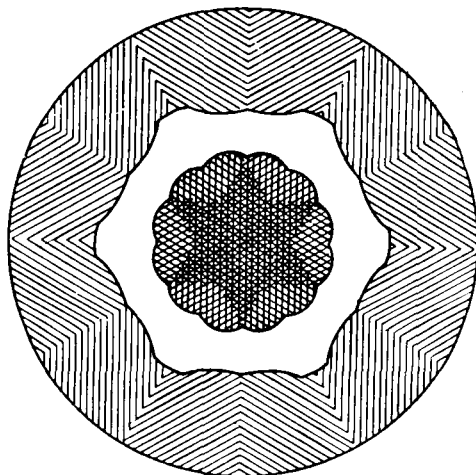


Фото 32. Распределение ямок травления, полученное теоретически, для случая, приведенного на фото 30, в предположении полной пластической релаксации (Пеннинг [36]).

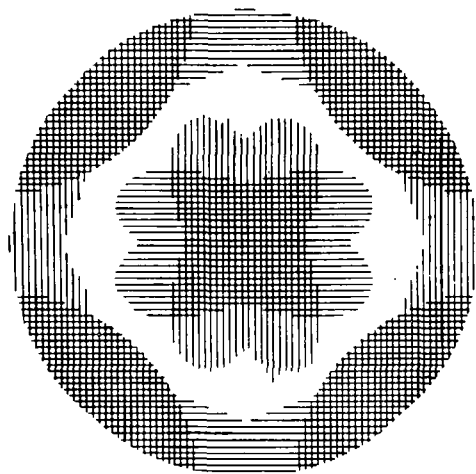


Фото 33. Распределение ямок травления, полученное теоретически для случая, приведенного на фото 31, в предположении незначительного пластического течения (Пеннинг [36]).