

НИТЕВИДНЫЕ КРИСТАЛЛЫ С ПРОЧНОСТЬЮ, БЛИЗКОЙ К ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ

*Э. М. Надгорный, Ю. А. Осипьян, М. Д. Перкас,
В. М. Розенберг*

В последние годы появилось большое число работ, посвященных изучению механизма роста и свойств так называемых нитевидных кристаллов.

Под нитевидными кристаллами, которые в зарубежной литературе называются «whiskers», а в переводе — «усами», «нитеями», «волокнами», будем подразумевать такие кристаллы, у которых отношение длины к диаметру составляет примерно 10^3 .

Как показали исследования последних лет, прочность нитевидных кристаллов в десятки, а иногда в сотни раз превосходит прочность кристаллов тех же веществ, полученных обычными способами, приближаясь к теоретической прочности, рассчитанной на основе сил межатомного взаимодействия. Для физики твердого тела существенный интерес представляют данные об электросопротивлении (особенно при низких температурах), доменной структуре ферромагнетиков, фотоэлектрических и оптических свойствах нитевидных кристаллов.

Цель настоящего обзора — осветить основные методы получения и испытания нитевидных кристаллов, изложить существующие представления о механизме роста, а также основные результаты изучения их механических и физических свойств.

1. ПОЛУЧЕНИЕ, ОРИЕНТИРОВКА И ФОРМА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Сведения о нитевидном росте кристаллов встречаются уже в работах первой половины XVIII в., на которые ссылаются в своих обзорах Винклер¹, Кольшуттер^{2,3} и Остальд⁴. Большой материал рассмотрел в своем обзоре Харди⁵. Однако только в последние годы, когда были выяснены их необычные механические характеристики, началось более систематическое исследование их роста и свойств.

Нитевидный рост металлов может происходить в естественных условиях на минералах, шлаках, сульфидах, на тонком слое металла, образованного электропокрытием, путем осаждения паров металла в вакууме или в газовой среде, при электроосаждении. Нитевидный рост ионных и молекулярных кристаллов может происходить осаждением из пересыщенного раствора, при испарении через пористую перегородку, при различных химических реакциях. Рассмотрим более подробно основные способы выращивания нитевидных кристаллов.

1. Способы получения нитевидных кристаллов

а) Выращивание путем восстановления металлов из их солей. Для выращивания нитевидных кристаллов

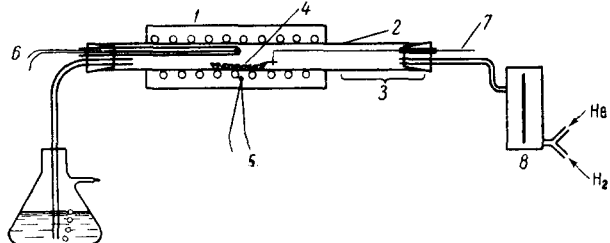


Рис. 1. Установка для получения нитевидных кристаллов восстановлением галлоидов (Бреннер): 1—печь; 2—кварцевая или мулитовая труба; 3—камера охлаждения; 4—сосуд с галлоидом; 5 и 6—термопары; 7—вольфрамовая проволока; 8—измеритель расхода газа.

окончании процесса восстановления ванночка перемещается в камеру охлаждения, труба промывается гелием и образец извлекается из печи.

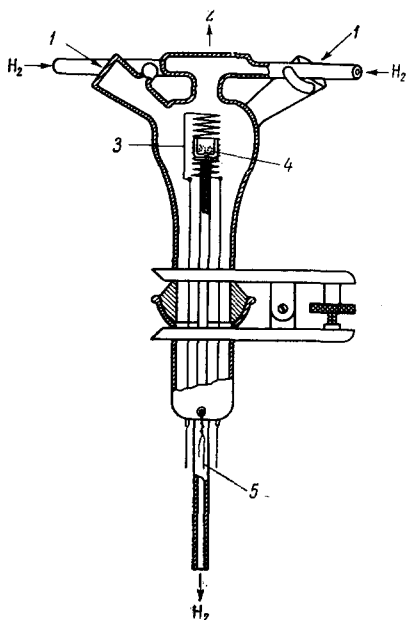


Рис. 2. Усовершенствованная установка для получения нитевидных кристаллов и наблюдений за их ростом при восстановлении из галлоидов (Бреннер): 1—освещение; 2—микроскоп; 3—вольфрамовый нагреватель; 4—галлоид металла; 5—термопара.

скорость подачи водорода, или его парциальное давление, оказывают влияние на условия роста кристаллов лишь тогда, когда их значения ниже некоторой определенной величины.

методом восстановления галлоидов Бреннер⁶ использовал установку (рис. 1), состоящую из трубчатой печи с кварцевой или мулитовой трубкой и ванночки, в которую помещается восстанавливаемый галлоид. Восстановление проводят в струе водорода или без водорода, путем термической диссоциации (в случае роста кристаллов золота и платины). По

Недостатком описанного устройства является невозможность вести визуальное наблюдение за ростом нитевидных кристаллов. Этот недостаток устранен в более совершенной конструкции (рис. 2), в которой предусмотрено сильное боковое освещение и исключена возможность потускнения окошка для наблюдения. Для визуального наблюдения за ростом кристаллов был использован стереоскопический микроскоп. Определение диаметра нитевидных кристаллов и изучение состояния их поверхности проводилось при помощи электронного микроскопа.

Путем восстановления металлов из их солей были получены нитевидные кристаллы ряда металлов: Cu, Ag, Fe, Ni, Co, Pt.

Нитевидные кристаллы выращивались из аналитически чистых галлоидов. Наилучшие результаты получены при использовании галлоидов, приведенных в таблице I, где также приведены данные о температуре восстановления. Из галлоидов меди наиболее хорошие кристаллы были получены при восстановлении CuI. При получении нитевидных кристаллов указанным способом

Таблица I

Металлы	Галоиды	Температура роста нитевидных кристаллов	Оптимальная температура в °C	Максимальная длина в мк
Cu	CuCl CuBr CuI	430—850	650	~50
Ag	AgCl AgI	700—900	800	~10
Fe	FeCl ₂ FeBr ₂	730 760	—	~20
Ni	NiBr ₂	740	—	2
Co	CoBr ₂	650	—	3
Pt	PtCl	800	—	3
Au	AuCl	550	—	2

Наиболее подробно и всесторонне Бреннером изучены условия получения нитевидных кристаллов меди. Скорость восстановления галоидов с повышением температуры возрастает. Так, если восстановление CuI

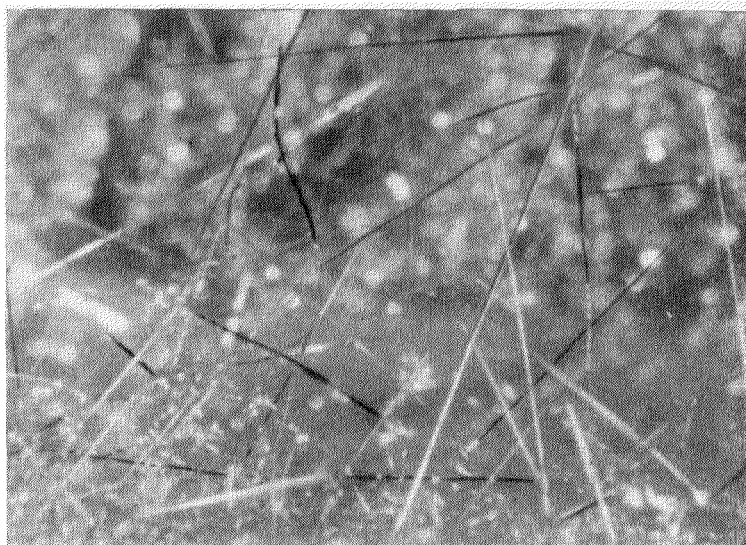


Рис. 3. Нитевидные кристаллы меди (Бреннер). Восстановление из CuI ($\times 20$).

водородом при 850° C протекает за минуты, то при 430° C для этого требуются уже несколько дней. Температура, при которой происходит восстановление галоидов, оказывает существенное влияние на форму и размер нитевидных кристаллов. Они получаются ровными и тонкими, если процесс восстановления происходит при температурах 430—700° C (рис. 3). Восстановление галоидов при более высоких температурах приводит к тому, что, кроме нитевидных кристаллов, возникают пластинчатые

образования. При температурах выше 850°C нитевидные кристаллы не образуются и вместо них растут хорошо развитые крупные кристаллы меди (рис. 4). Сечение таких нитевидных кристаллов чаще всего имеет гексагональную форму. Если процесс восстановления CuI происходит в течение длительного времени ниже 600°C , нитевидные кристаллы имеют тенденцию уширяться (рис. 5). Наблюдение за ростом кристаллов, содержащих изгибы, показало, что их рост для большинства металлов, как правило, происходит из вершины. Исключением является серебро.

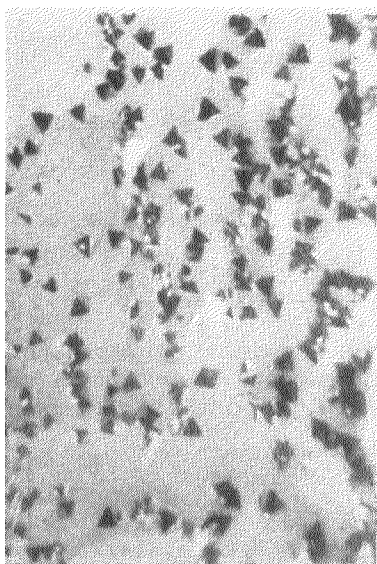


Рис. 4. Крупные образования кристаллов меди, возникшие при высокотемпературном (850°C) восстановлении (Бреннер) ($\times 26$).

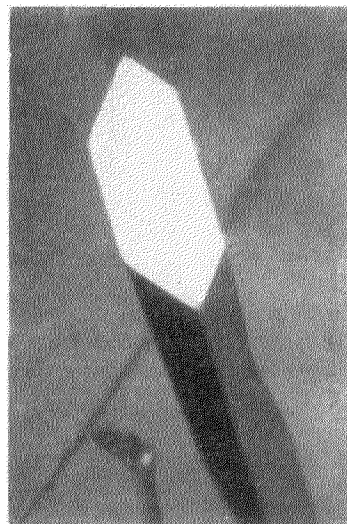


Рис. 5. Поперечное сечение нитевидного кристалла, имеющего гексагональную форму ($\times 60$).

Исследование кинетики реакции восстановления, происходящей при таком способе роста нитевидных кристаллов, проделали Вебб и Райблинг⁷. В их опытах выращивались кристаллы Ag , Cu , Fe , Co , Ni и Mn при разных температурах в зоне реакции и разных скоростях потока водорода. По измеренным скоростям газовых потоков водорода и галоида и термодинамическим данным для давления паров и константы равновесия реакции можно было подсчитать активности исследуемых металлов.

б) В ы р а щ и в а н и е п у т е м о с а ж д е н и я и з п а р о в. Возможность образования на поверхности стекла весьма тонких пластинок ртути путем конденсации ее паров при $-63,5^{\circ}\text{C}$ была показана Фольмером и Эстерманом⁸. Метод конденсации паров металла был использован для получения нитевидных кристаллов ртути⁹, цинка, кадмия, серебра и сульфида кадмия^{10,11}.

Сосуд, в котором Сирс⁹ выращивал кристаллы ртути, показан на рис. 6. Как отмечает Сирс, при температуре паров ртути $T = 25^{\circ}\text{C}$ росли тонкие пластинки ртути, а при $T = -50^{\circ}\text{C}$ и ниже, как правило, росли нитевидные кристаллы.

Рост нитевидных кристаллов остальных металлов¹¹ происходил при определенном градиенте температур, создаваемом двумя печами (рис. 7). До выращивания необходимо тщательно обезгазить сосуд с исследуемым

металлом, а сам металл подвергнуть по крайней мере трехкратной перегонке. Кадмий и цинк выращивались в сосуде из пирекса, серебро и сульфид кадмия — в сосуде из кварца. После перегонки всего металла на один край сосуда последний помещают в печь с заданным градиентом температуры так, чтобы металл находился в горячей зоне.

Наиболее благоприятное для роста нитевидных кристаллов пере-

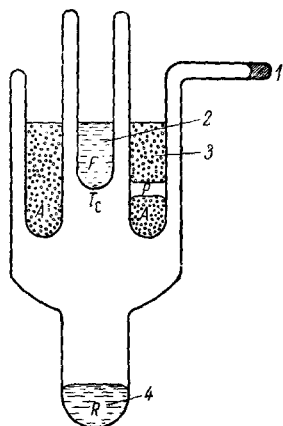


Рис. 6. Сосуд для получения нитевидных кристаллов ртути (Сирс): 1—запаянный конец; 2— CHCl жидкий и твердый; 3—ацетоновые ванны (T_v); 4—ртуть (T_r).

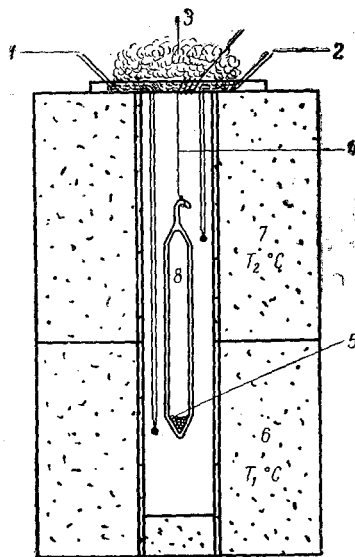


Рис. 7. Установка для получения нитевидных кристаллов путем конденсации паров (Сирс): 1, 2—термопары; 3—теплоизоляция; 4—проволока для подвешивания сосуда; 5—кристаллы; 6, 7—печи; 8—сосуд, в котором происходит конденсация.

сыщение паров металла, вызываемое заданным градиентом температуры, оказалось разным для исследованных металлов. Температурные условия и степень пересыщения, при которых вырастили нитевидные кристаллы, приведены в таблице II. Видно, что необходимое пересыщение не очень велико. При большем пересыщении происходит рост массивных кристаллов.

Влияние инертного газа (гелия) на условия роста нитевидных кристаллов цинка изучалось в работе¹⁰. Рост происходил при давлениях 10—600 мм рт. ст. и градиенте температур от 4 до 12 град/см. Время роста — около 15 часов. Наибольшее количество и наибольшая длина нитевидных кристаллов получались при температурах от точки плавления до 80° С ниже ее. При давлениях, меньших 10 мм рт. ст., растут, как правило, только крупные кристаллы. С ростом давления диаметр кристаллов уменьшался, доходя при 600 мм рт. ст. примерно до 0,1 мк. Наличие инертного газа облегчает условия роста нитевидных кристаллов; наблюдались кристаллы длиной до 17 мм (при росте в вакууме¹¹

Таблица II

Металлы	T_1 , °C	T_2 , °C	Степень пересыщения P/P_0
Zn	375	350	3
Cd	330	250	20
Ag	940	850	10
CdS	810	800	~2

кристаллы имели длину около 1 мм). При повышении чистоты инертного газа и чистоты сосуда для роста кристаллы получаются более длинными, ровными и имеют более чистую поверхность. Кроме цинка, в газовой фазе были выращены также серебро и кадмий. Необходимо отметить, что способ получения нитевидных кристаллов путем осаждения из паров является наилучшим в отношении однородности и воспроизводимости результатов, а также малого количества примесей, что может оказать существенное влияние на свойства. Так, при росте кристаллов меди из CuI количество примесей⁴¹, определенное химическим анализом, было $3 \cdot 10^{-5}$; об этом же свидетельствуют полученные в⁴² предварительные результаты по измерению остаточного сопротивления для кристаллов Cu, Ag, Zn и Cd.

в) Другие способы получения нитевидных кристаллов металлов. Рост нитевидных кристаллов на стальных



Рис. 8. Последовательные стадии роста нитевидного кристалла олова с основания. Конфигурация верхушки в течение роста не меняется (Куусе и Арнольд). ($\times 12\,750$).

кадмированных пластинок был отмечен в 1946 г. Коббом¹². Позднее было предпринято подробное исследование роста на металлических пластинках и на тонких слоях, образованных электропокрытием или другими способами, при разных (не очень больших) температурах и разной влажности¹³. В естественных условиях за два года выросли нитевидные кристаллы на слоях Cd, Zn, Sn. При слабом повышении температуры и при уменьшении толщины электропокрытия (от 10 до 1 мк) рост ускорился; напри-

мер, при 70° С на стали, покрытой оловом, рост кристаллов происходил за две недели (обычно необходимое время составляет 3—6 месяцев). На металлических пластинках этот рост не происходил. Наблюдение в электронном микроскопе⁴⁷ показало, что рост в этом случае происходит с основания (рис. 8), в отличие от роста из газовой фазы, который происходит с вершины (рис. 9). Из рис. 8 видно, что вершина кристалла при самопроизвольном росте остается неизменной (фотографии сняты через промежутки времени в две недели), тогда как на рис. 9, иллюстрирующем рост из газовой фазы, видно, как изменяется при росте вершина кристалла. На рис. 10 показаны кристаллы Sn, выросшие на стальной пластинке, покрытой тонким слоем олова¹³. По-видимому, скорость роста увеличивается при наличии остаточных напряжений в подложке или покрытии; это подтверждается тем, что скорость роста нитевидных кристаллов на стали, покрытой оловом, резко увеличивается (примерно в 10^4 раз) при приложении сжимающего напряжения^{14,15}, так же как и при приложении периодически повторяющихся изгибающих или сдвиговых напряжений¹⁶. После приложения напряжения наблюдается некоторый промежуток времени, когда роста нет, затем начинается рост с приблизительно постоянной скоростью (пропорциональной напряжению) до достижения определенной длины (обычно 1—2 мм), после чего рост замедляется или прекращается. Рост происходит в определенных фиксированных точках («активных участках роста»); после удаления кристаллов рост снова начинается в этих же местах, повторяясь до 10 раз. После

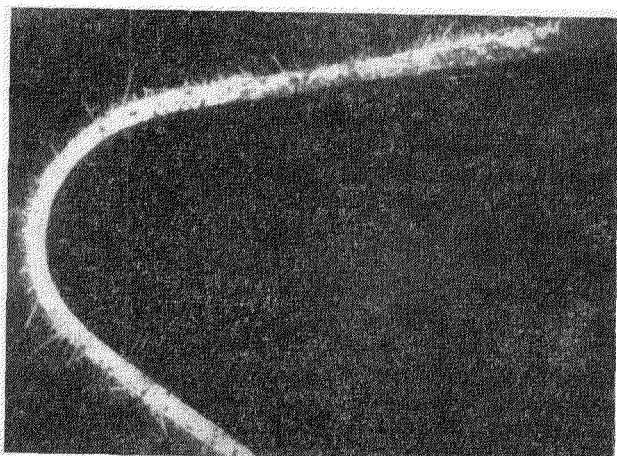


Рис. 10. Нитевидные кристаллы Sn, выросшие на стальной пластинке, покрытой слоем Sn.

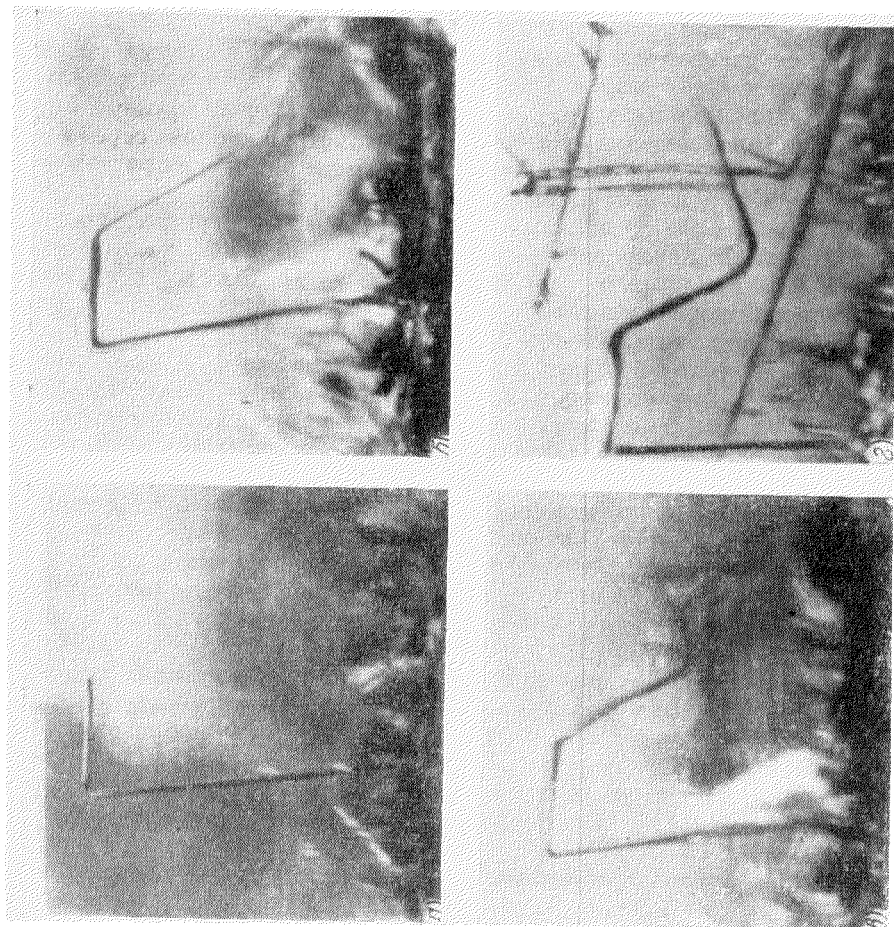


Рис. 9. Последовательные стадии роста изломанного нитевидного кристалла меди, полученного при восстановлении.

прекращения повторного роста из-за «истощения» активных участков сошлифовывание поверхностного слоя толщиной в несколько десятков микрон вновь вызывает рост. Повышение температуры (до 190°C) дает более длинные кристаллы большего диаметра. При дальнейшем повышении температуры рост прекращается. Сплавы Sn, Pb, Zn, Cd с менее пластичными металлами так же эффективны в отношении роста нитевидных кристаллов под напряжением (или самопроизвольно), как и электропокрытия; например, сжатие сплавов Sn с Al при комнатной температуре и Pb с Cu при температуре 200°C приводит к росту кристаллов за 24 часа¹⁵. При более высоких температурах ($200\text{--}700^{\circ}\text{C}$) на большинстве металлов наблюдались нитевидные кристаллы и без приложения внешнего напряжения¹⁷. Однако они были настолько коротки ($1\text{--}2\text{ мк}$), что их рост можно было наблюдать только в электронный микроскоп; при этом оставалось неясным, не являются ли наблюдаемые кристаллы оксидами. Рост нитевидных кристаллов при электролизе солей металлов происходит, как правило, в присутствии различных органических добавок в растворе. В работах^{18,19,20,21} выращивались таким способом кристаллы серебра и меди. Особенно подробно исследовали закономерности роста нитей серебра Горбунова и Жукова¹⁹. Они рассмотрели влияние добавления в раствор олеиновой кислоты, желатина и других органических веществ разной концентрации на скорость роста кристаллов и на предельные величины тока, необходимые для начала нитевидной кристаллизации (прекращение роста из-за отсутствия ионов серебра) и окончания ее (превращение в дендрит). Превращение обычного кристалла при электроосаждении в нитевидный, по-видимому, объясняется различием в величине адсорбции молекул добавок на разных гранях; после начала роста редко адсорбированные молекулы на растущей грани будут застраиваться отлагающимися атомами серебра, тогда как на боковых (не растущих) гранях более плотный адсорбированный слой молекул будет предотвращать рост кристалла в этом направлении. Подсчет скорости роста и предельных токов по такой модели, как показано в²¹, совпадает с данными опыта¹⁹. Однако наличие примесей создает отличие свойств кристаллов (структура, механические свойства, сопротивление), выращенных таким способом, от свойств нитевидных кристаллов, выращенных, например, восстановлением соли галоида²¹.

Недавно для получения микрокристаллов с большим отношением длины к диаметру был использован широко известный в металловедении метод анодного растворения сплавов. Анодное растворение ведется в электролитах и при режимах, обеспечивающих растворение основной матрицы сплава и пассивацию кристаллов фазы, которую желают получить. Таким образом были получены кристаллы карбида железа, нитрида хрома, окиси хрома и хрома²². Для получения достаточно длинных кристаллов необходима специальная предварительная термическая обработка сплавов или выбор их таким образом, чтобы при кристаллизации образовывались кристаллы желательных размеров. Например, для получения кристаллов карбида железа использовалась углеродистая сталь с 1,3% углерода после отжига при 1120°C в течение 170 часов. Для получения кристаллов хрома использовался эвтектический сплав медь—хром. В этих случаях удавалось получать кристаллы диаметром от 1 до 3 мк и длиной до 1—2 мм.

г) Получение неметаллических нитевидных кристаллов. Существует много примеров образования кристаллов солей нитевидной формы при химических реакциях, при кристаллизации и выпадении осадков из растворов. Часть из них была описана Бакли²³.

Рост ионных кристаллов может осуществляться кристаллизацией через пористую перегородку. Впервые этот способ предложил Джулай²⁴ для выращивания кристаллов NaCl. В качестве пористой среды использовались фарфор, черепица и т. п. За несколько недель вырастали кристаллы длиной до 10—12 мм и диаметром от 0,5 до 10 мк.

Недавно предложено упрощение этого способа²⁵. Рост кристаллов NaCl, KCl и KBr происходил на мешочке из тонкого целлофана, внутрь которого наливался слегка недосыщенный раствор. За несколько дней на наружной поверхности мешочка вырастали кристаллы длиной до 10 мм и диаметром от 1 до 10 мк. Этот метод, по-видимому, применим для роста многих хорошо растворимых веществ.

Сирс²⁶ наблюдал рост нитевидных кристаллов LiF длиной до 2 мм из пересыщенного раствора LiF с малой концентрацией FeF₃ на поверхности свежесколотых и протравленных кристаллов LiF.

Като²⁷ сообщил о росте на крупных монокристаллах NaClO₃, полученных в насыщенном растворе, нитевидных кристаллов, которые образовывались, если поместить еще влажный материнский кристалл в осушитель. Рост происходил только в температурном интервале от 10 до 60° С, причём отложение вещества происходило на вершине.

Гордон²⁸ вырастил нитевидные кристаллы органических веществ (гидрохинон, хинон, резорцин) путем испарения капли водного раствора на предметном стекле. Кристаллизация начиналась с появления очень тонких нитей толщиной от 0,1 до 1,0 мк. Затем нити начинали утолщаться, обнаруживая видимые ступени роста.

В 1957 г. был описан способ выращивания нитевидных кристаллов графита²⁹, впоследствии усовершенствованный³⁰. Рост происходил с довольно большой скоростью в дуге высокого давления. Кристаллы достигали длины до 30 мм при диаметре от 1 до 10 мк.

2. Форма, структура и ориентировка нитевидных кристаллов

В зависимости от способа и условий роста наблюдается очень большое разнообразие форм, размеров и состояния поверхности нитевидных кристаллов. Для исследования свойств выбираются, как правило, оптически гладкие и прямые кристаллы. При выращивании путем восстановления галонидных солей металлов⁶ и при осаждении из паров¹⁰ при оптимальных условиях роста большинство получаемых кристаллов — гладкие, прямые и имеют диаметр 1—20 мк. На рис. 11 показана поверхность (силуэт) кристалла меди, выращенного из CuI, при увеличении в 40 000 раз, которое позволило бы наблюдать шероховатости порядка 25 Å; то, что поверхность нитевидных кристаллов может быть атомногладкой, качественно вытекает также из опытов по электроосаждению меди на нитевидные кристаллы меди⁴⁴ из раствора CuSO₄ + H₂SO₄. Если для обычных кристаллов меди перенапряжение, требуемое для равномерного осаждения меди, порядка 5—15 мкв, то для тонких кристаллов диаметром порядка 3 мк необходимо перенапряжение свыше 100 мкв, причём осаждение происходит только на отдельных участках поверхности, образуя «комки». Но, кроме

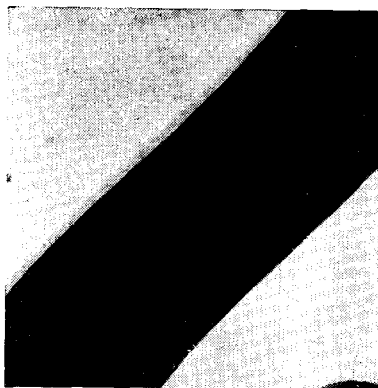


Рис. 11. Поверхность нитевидного кристалла при увеличении в 40 000 раз (Бреннер).

сравнительно правильных нитевидных кристаллов, наблюдаются и гораздо более сложные формы: в виде спиралей, скруток, бусинок, клубков, пластинок и т. д. Несколько таких форм показано на рис. 12—14.

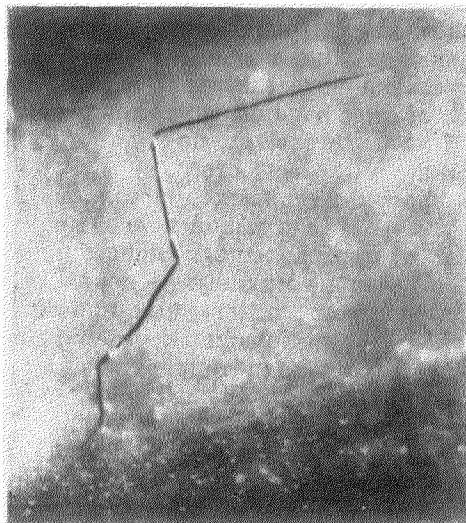


Рис. 12. Изогнутый нитевидный кристалл меди (Бреннер). ($\times 13,3$).

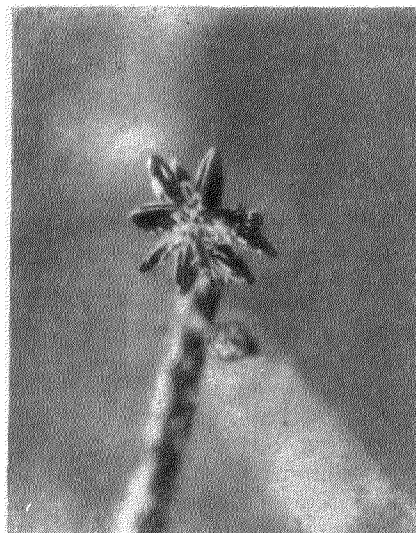


Рис. 13. Нитевидный кристалл серебра, образованный при восстановлении смеси AgCl и AgI при 660°C (Бреннер). ($\times 60$).

В случаях роста под напряжением из тонкого слоя олова¹⁴ гладкие и прямые кристаллы почти не образуются. Подробное исследование форм и поверхностной структуры таких кристаллов под электронным микроскопом при помощи угольных реплик³¹ показало, что поверхности кристаллов с незначительной поверхностной структурой или без нее и кри-

сталлы с правильным постоянным сечением встречаются редко; чаще образуются цилиндрические кристаллы с диаметром менее $0,25 \text{ мк}$. Наиболее распространенной формой при таком способе роста были ленты шириной около 1 мк и толщиной порядка 1000 \AA (рис. 15), с хорошо видимой поверхностной структурой, напоминающей пучок тонких кристаллов. Часто наблюдались звездчатые формы или сложные сечения со структурой, соответствующей хорошо развитым гребням (рис. 16).

При росте ионных нитевидных кристаллов типа NaCl электронномикроскопическое исследование³² показало, что при малых диаметрах (меньших $0,5 \div 1 \text{ мк}$) кристалл является не ограниченным, а округлым и неправильным в поперечном сечении; при дальнейшем росте утолщение происходит путем слоевого роста и начинается огранка двумя параллельными плоскостями¹⁰⁰, причем другие поверхности остаются нерегулярными.

Рентгеноструктурное и электроннодифракционное исследование нитевидных кристаллов показывает, что абсолютное большинство из них, включая места изломов, изгибов и спирали, являются монокристаллами.



Рис. 14. Нитевидный кристалл меди (Бреннер). Восстановлено при 610°C ($\times 3500$).

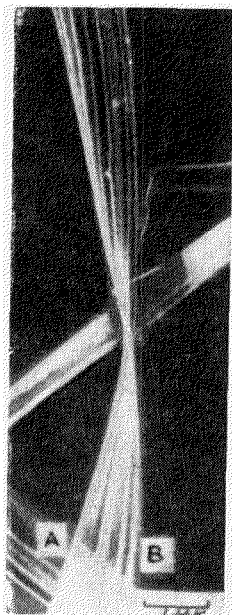


Рис. 15. Нитевидные кристаллы Sn в форме ленты толщиной $0,1 \text{ мк}$ ($\times 9000$).

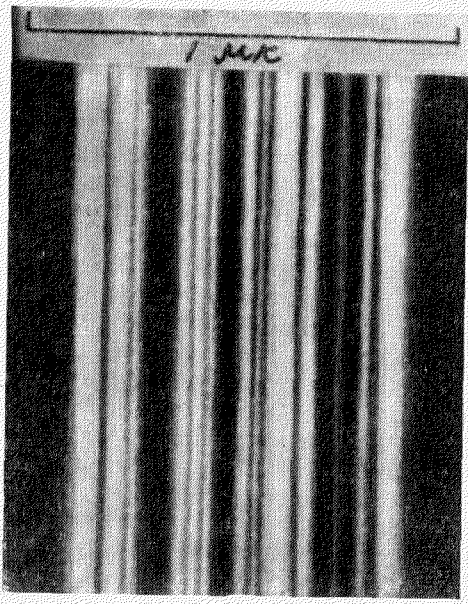


Рис. 16. Нитевидный кристалл Sn с хорошо развитыми гребнями.

В отношении идеальности нитевидных кристаллов пока нет окончательных данных. Одной из причин их неидеальности может быть, как это

следует из теории роста (см. гл. II), наличие винтовой дислокации с вектором Бюргерса, параллельным оси кристалла. Эшелби^{33,34} показал, что в этом случае должно происходить закручивание решетки около оси на некоторый угол, который при малых диаметрах нитевидных кристаллов (порядка 1 мк) должен быть достаточно большим, чтобы его можно было измерить с помощью гониометра Вайсенберга³⁵ или по наклону экваториального пятна Лауэ³⁶. По углу закручивания можно подсчитать вектор Бюргерса в направлении оси. Таким способом исследовались нитевидные кристаллы Sn^{35,37}, Zn, Cu, Ni, Fe, Mn, Pd, Ag, Al₂O₃³⁶ и Hg⁷⁸. В кристаллах Hg и Al₂O₃ были обнаружены осевые винтовые дислокации. Остальные исследованные кристаллы не дали какого-либо заметного осевого закручивания. В кристаллах Ag, Pd и Cu, когда они встречаются в виде закрученных призм и спиралей, обнаружено закручивание, соответствующее винтовым дислокациям с вектором Бюргерса, кратным постоянной решетки в направлении роста (0001).

Некоторые способы выращивания нитевидных кристаллов способствуют несовершенству их структуры. Так, в работе³⁸ показано, что нитевидные кристаллы олова, появляющиеся на сплаве Sn—Zn за несколько месяцев, хотя и являются более совершенными, чем обычные монокристаллы, все же не полностью идеальны; полученный из измерений интенсивности отражений при дифракции рентгеновских лучей структурный фактор, скорректированный на экстинкцию, сравнивался с подсчитанным. Оказалось, что кристаллы диаметрами 5,5 и 10 мк содержат блоки 1,5 и 2,7 мк соответственно. Это находится в соответствии с электронномикроскопическими результатами³¹. Пятна Лауэ кристаллов серебра, полученных путем электроосаждения²¹, имели очень большое размытие, свидетельствующее о разориентировке в несколько градусов. С другой стороны, на электронограммах NaCl³² присутствовали линии Кикучи, что указывает на их возможную идеальность.

Как известно, наличие дислокаций в кристалле можно обнаружить по ямкам травления, появляющимся в местах выхода дислокаций на поверхность кристалла³⁹. Исследование нитевидных кристаллов железа диаметром свыше 10 мк⁴⁰ показало, что после роста кристаллов на боковых гранях {100} обычно нет ямок травления. После начала пластической деформации ямки появляются, их количество растёт с деформацией, но не зависит от времени травления. Ориентировка нитевидных кристаллов определяется обычно по рентгенограммам колебания или с помощью гониометра Вайсенберга⁴³. Как правило, оси кристаллов параллельны простым кристаллографическим направлениям, причем ориентация может быть разной для разных способов роста. Для самопроизвольного роста нитевидных кристаллов (Zn, Cd, Sn, Pb)⁴³ оси кристаллов совпадают с направлением скольжения (за исключением одной из ориентировок олова). Выращивание из паров или при восстановлении часто дает и другие направления, кроме направления скольжения.

В таблице III (стр. 638) приведены данные о нитевидных кристаллах ряда веществ и их ориентации.

II. О МЕХАНИЗМЕ РОСТА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Несмотря на то, что рост кристаллов, содержащих винтовые дислокации, достаточно подробно разбирался⁴⁵, а также несмотря на довольно обширный экспериментальный материал по наблюдению за ростом нитевидных кристаллов, в настоящее время нет более или менее полной теории, количественно описывающей рост нитевидных кристаллов.

Для объяснения результатов по выращиванию нитевидных кристаллов ртути⁹ Сирс исходил из идеи Франка о росте реальных кристаллов путем осаждения вещества около выхода винтовой дислокации на грань растущего кристалла вместо осаждения около двумерных зародышей в классических теориях роста кристаллов. При этом он постулировал, что, во-первых, зародыш нитевидного кристалла содержит винтовую дислокацию с осью, параллельной определенному кристаллографическому направлению, и, во-вторых, пересыщение пара при таком росте меньше пересыщения, необходимого для двумерного зарождения на боковых гранях кристалла, которые, следовательно, являются атомногладкими.

Если обозначить через W массовую скорость прихода атомов из газовой фазы на растущую вершину кристалла радиуса r , то она выразится соотношением

$$W = \pi P r^2 \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{1/2}. \quad (1)$$

Здесь P — давление паров над растущим кристаллом и m — атомный вес.

Оценка, проводимая Сирсом⁹ на основе экспериментально наблюдаемого изгиба кристаллов в результате броуновского движения, показывает, что нижняя граница радиусов нитевидных кристаллов, способных к устойчивому росту, равна

$$r_{\min} = 0,01 \text{ мк}.$$

Предполагается, что каждый атом, налетевший на вершину растущего нитевидного кристалла, где имеется выход винтовой дислокации, присоединяется к решетке твердой ртути, а радиус кристалла остается постоянным. Тогда, если ρ — плотность ртути, а \dot{l} — линейная скорость роста конца кристалла в направлении оси,

$$W = \pi r^2 \rho \dot{l} \quad (2)$$

и

$$\dot{l} = \frac{P}{\rho} \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Подсчитанное из этой формулы для температуры -30°С . и давления ртути $7 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. значение скорости роста \dot{l} составляет $3 \cdot 10^{-8}$ см/сек. Скорость роста нитевидного кристалла ртути в эксперименте, проведенном при указанных значениях температуры и давления, имеет значение $\dot{l}_{\text{эксп}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ см/сек, т. е. в $5 \cdot 10^3$ раз выше рассчитанной. Чтобы устранить это различие, Сирс предполагает, что рост происходит также и за счет тех атомов, которые ударяются в боковую поверхность растущего кристалла или даже в стекло, а затем по поверхности диффундируют к концу растущего кристалла, где и присоединяются к решетке. Пусть в росте принимают участие атомы, ударившиеся в боковую поверхность кристалла на расстоянии от растущего конца, не большем чем λ_x . Оценим величину λ_x . Из указанного предположения следует:

$$2\pi r \lambda_x + \pi r^2 = 5 \cdot 10^3 \pi r^2 \quad (4)$$

или (так как $\lambda_x \gg r$) $\lambda_x = 2500 r$; принимая $r = 0,01 \text{ мк}$, получим $\lambda_x = 0,025 \text{ мм}$. С учетом указанного изменения представлений о механизме роста выражение для осевой скорости роста теперь будет:

$$\dot{l} = \frac{2\lambda_x}{r} \frac{P}{\rho} \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

Таблица III

№№ п/п	Веще- ство	Особенности роста		Механические свойства				Литера- турные ссылки
		способ выращивания	направление роста	вид деформации	ϵ_{\max} , %	σ_{\max} , кг/мм ²	d, мк	
1	Sn	самопроизвольно	[100], [110], [111]	изгиб	1,0—2,0	—	1,8	13, 57, 43
2	Pb	»	[110]	—	—	—	—	43
3	Zn	»	[11 $\bar{2}$ 0]	—	—	—	—	13, 43
4	Zn	осаждение паров	[11 $\bar{2}$ 3]	растяжение	1,0	50	1,0÷5,0	11, 58
5	Cd	самопроизвольно	[11 $\bar{2}$ 0]	—	—	—	—	13, 43
6	Cd	осаждение паров	[11 $\bar{2}$ 3]	растяжение	1,0	52	3,0	58, 11
7	Cu	восстановление галоида	[100], [110], [111]	»	2,8	300	1,25	6, 55
8	Ag	» »	[100], [110]	»	4,0	176	3,8	6, 55
9	Fe	» »	[100], [110], [111]	»	4,9	1340	1,6	6, 55
10	Ni	» »	—	»	1,8	—	—	6
11	Co	» »	—	—	—	—	—	6
12	Pt	» »	—	—	—	—	—	6
13	Au	» »	—	—	—	—	—	6
14	Hg	осаждение паров	[100]	в градиенте электриче- ского поля	—	100	0,01	9, 59
15	Mn	восстановление галоида	—	изгиб	1,5	310*)	1,7	22
16	Cr	выделение из твердой фазы	—	»	3,8	800*)	1,6	22
17	Si	восстановление галоида	[111]	растяжение	2,0	390	—	60

№№ п/п	Веще- ство	Особенности роста		Механические свойства				Литера- турные ссылки
		способ выращивания	направление роста	вид деформации	ϵ_{\max} , %	σ_{\max} , кг/мм ²	d , мм	
18	Si	осаждение паров	[111]	изгиб	2,6	500	16÷28	54
19	Ge	восстановление галоида	[111], [112]	»	—	30	20	54, 43
20	ZnO	синтез цинка, кислорода и водорода	[0001]	»	1,5	150*)	21	54
21	Zn	осаждение паров	[0001]	»	1,5	105*)	до 50	61
22	CdS	» »	—	»	2,4	—	—	11, 65
23	Mn ₅ Si ₃	восстановление галоида	—	»	2,7	—	—	22
24	Si ₃ N ₄	азотация кремния	—	»	4,0	320*)	2,8	22
25	Al ₂ O ₃	окисление в газовой фазе	[0001]	»	2,3	1200*)	3	22
26	Cr ₃ O ₄	выделение из твердой фазы	—	»	0,3	67**)	4,1	22
27	Cr ₂ N	» » » »	—	»	5,8	—	2,2	22
28	Fe ₃ C	» » » »	—	»	4,1	800*)	1,9	22
29	C	в дуге высокого давления	—	—	2,0	2100	5,0	30
30	NaCl	испарение через пористую перегородку	[100], [110]	растяжение	2,3*)	110	1,0	24, 32
31	KCl	то же	[110]	—	—	—	—	32
32	LiF	из пересыщенного раствора	[100]	изгиб	1,2	—	4,5	26
33	гидро- хинон	» » »	—	»	6,0÷8,0	—	до 5 мм	28

Примечание: *) Оценка по упругим постоянным обычных монокристаллов.

**) Не максимальная величина, так как проводится дальнейшее изучение²².

Теоретически величину λ_x , как длину свободного пути диффузии, можно оценить по данным работы⁴⁵ из формулы

$$\lambda_x = a \exp \left\{ \frac{\omega - u}{2kT} \right\}, \quad (6)$$

где a — межатомное расстояние, ω — энергия испарения с поверхности, u — энергия активации перехода в соседнее равновесное положение на поверхности. Пользуясь данными⁴⁶, можно полагать $u = 10\% \omega$ и

$$\lambda_x = a \exp \left\{ \frac{0,9\omega}{2kT} \right\}, \quad (7)$$

и нужное значение $\lambda_x = 2,5 \cdot 10^{-3}$ см получается из вполне разумных предположений о значениях остальных величин, входящих в формулу (7).

Сирс также показал⁹, что учет испарения с поверхности растущего кристалла вносит настолько малое изменение в значение скорости роста, что испарением при расчетах можно пренебречь. Попытка расчета осевой скорости из классических представлений о двумерном зарождении дает отклонение от эксперимента на двадцать порядков.

Что касается радиального роста нитевидного кристалла, приводящего к его утолщению, то, так как рост в направлении боковой поверхности исключается, автор предполагает, что новые слои могут зарождаться у основания и кристалл будет утолщаться за счет роста новых слоев в осевом направлении. Количественных оценок радиального роста не имеется.

Для случаев $\lambda_x \simeq r$, что имеет место для роста кристаллов цинка¹⁰ в атмосфере инертного газа, когда $r \simeq 1$ мк, вместо (5) для осевой скорости роста получается выражение

$$\dot{i} = \left(1 + \frac{\lambda_x}{r} \right) \left(\frac{P - P_0}{p} \right) \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

где P_0 — равновесное давление пара конденсированной фазы. В предположении $\lambda_x \simeq r$ скорость роста будет в 300 раз меньше экспериментальной. Учет диффузии конденсирующегося пара сквозь газовую фазу (инертный газ) приводит (с учетом того, что свободный пробег не может быть больше радиуса трубки R_0 , в которой происходит рост) к верхнему пределу возможной скорости роста:

$$\dot{i}_{\text{пред}} = \frac{4,1 (P - P_0) m R_0 D}{r^2 p R T}, \quad (9)$$

где D — коэффициент диффузии пара в инертном газе. Так как в опытах нитевидные кристаллы Zn росли без наростов, можно постулировать, что пересыщение было не больше необходимого для двумерного зарождения, и отсюда оценить $P - P_0$. Как раньше показано в¹¹, P/P_0 для двумерного зарождения $\text{Zn} \simeq 5$; при $T = 680^\circ \text{K}$ $P_0 = 1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст.; остальные величины: $r = 10^{-4}$ см; $R_0 = 1$ см; $D = 0,1$ см/сек²; тогда из (9) получим

$$\dot{i}_{\text{пред}} \simeq 3 \text{ см/сек.}$$

Из выражения же (5) получается

$$\dot{i}_{\text{пред}} \simeq 10^{-3} \text{ см/сек.}$$

Эти оценки могут качественно объяснить высокую скорость роста нитевидных кристаллов, наблюдаемую экспериментально.

Описанные расчеты были выполнены при допущении того, что кристалл растет по оси, наследуя свою винтовую дислокацию из расстекловывающегося кристаллита в пирексовой поверхности.

Иногда предполагается, что кристалл может получить необходимую для осевого роста винтовую дислокацию при росте частицы примеси. Механизм генерации винтовой дислокации при росте инородных частиц описан в⁴⁹.

Однако из вышеописанного не ясно, почему при употребляемых в экспериментах по выращиванию нитевидных кристаллов сравнительно высоких пересыщениях не происходит обычного плавного роста кристалла по спиральному механизму Франка, хотя предполагается, что в поверхности сосуда, где происходит рост кристаллов, имеется достаточно выходов винтовых дислокаций, необходимых для роста по механизму Франка.

Этот недостаток пытаются восполнить работа Сирса и Бреннера⁵⁰, в которой предлагается третий механизм роста, учитывающий условия диффузии материала и теплопередачи в газовой фазе. При этом также предполагается, что любая реальная поверхность имеет винтовые дислокации и поэтому действует как место осаждения при низких пересыщениях.

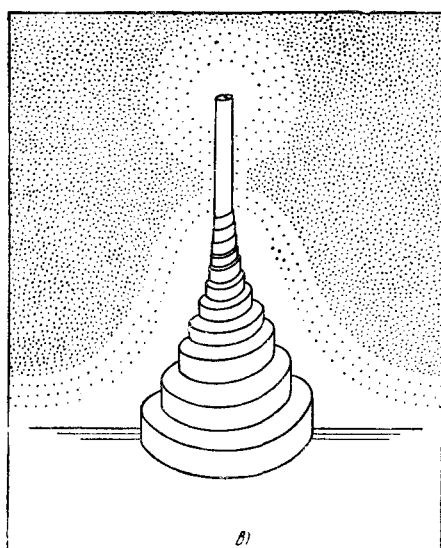
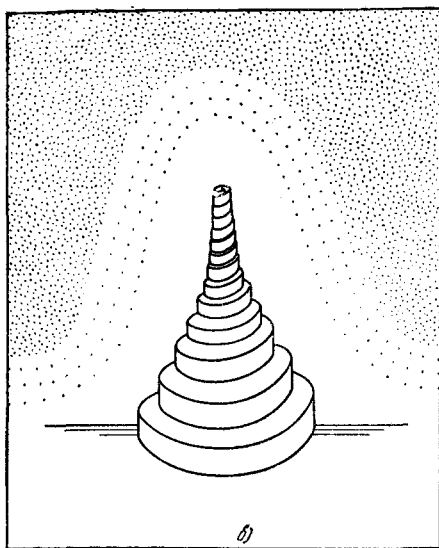
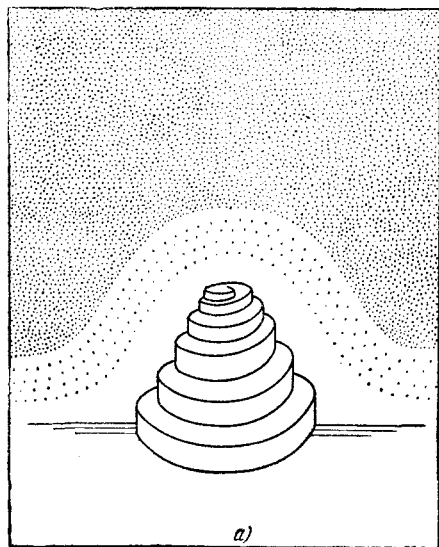


Рис. 17. Схема последовательных стадий конуса роста (Сирс и Бреннер).

Когда грань такого несовершенного кристалла погружается в свой достаточно насыщенный пар, то будет происходить осаждение на ступенях винтовых дислокаций и плавный рост всей поверхности по механизму Франка. Градиент концентрации или температуры вблизи растущей поверхности будет изменяться. Отдельные спирали, до некоторой степени

удаленные от своих ближайших соседей, будут давать конус роста. По мере того как верхушка конуса поднимается над плавно растущей поверхностью, изменяются условия диффузии к ней атомов из пара. Она начинает забирать у ступеней, находящихся внизу, их долю диффундирующих атомов. Постепенно условия диффузии к ней приближаются к сферическим, а чем больше отклонение от линейной диффузии, тем быстрее растет верхушка. Процесс самоускоряющийся. На рис. 17, а, б, в показаны три последовательные стадии образования нитевидного кристалла из верхушки конуса. По-видимому, путь диффузии к вершине конуса меньше расстояния между ступенями.

После того, как вершина сильно вытянулась из растущей поверхности и достигла стадии постоянного поперечного сечения, она будет расти с постоянной скоростью. Одновременно кристалл будет утолщаться, поскольку слои будут вырастать из основания. Основание за счет роста этих слоев будет продвигаться вверх и превращаться из конического в цилиндрическое. Максимальное поперечное сечение нитевидного кристалла будет функцией пересыщения и скоростей газовой и поверхностной диффузии.

Величина начального критического пересыщения σ , необходимого для роста нитевидного кристалла из винтовой дислокации, зависит от его минимального расстояния R от соседней дислокации. По мере уменьшения R критическое пересыщение, необходимое для роста нитевидного кристалла на этом месте, увеличивается. Действительно, экспериментально наблюдается, что большее начальное пересыщение будет давать более тесно расположенные кристаллы. Однако имеется верхний предел пересыщения, при котором нитевидные кристаллы вообще еще способны расти. Винтовые дислокации, расположенные слишком близко или при слишком высоких пересыщениях, не будут вызывать конусов роста, а дадут непрерывный рост всей поверхности.

Как было отмечено в гл. I, предположение Сирса об обязательном наличии одной осевой винтовой дислокации окончательно экспериментально не подтверждено, за исключением случая роста нитевидных кристаллов Al_2O_3 и ртути. Отрицательный результат прямых рентгеновских исследований можно трактовать или как опровергающий предположение Сирса, или как следствие того, что в процессе роста дислокация вышла на поверхность кристалла. Как показал недавно Харт⁴⁸, в тонких нитевидных кристаллах, меньших критического радиуса, возможен выход осевой винтовой дислокации на поверхность за счет тепловой активации (это является также возможным механизмом прекращения роста кристалла). В то же время данные механических испытаний (гл. II) свидетельствуют о том, что в кристалле может содержаться не одна дислокация.

Второе предположение Сирса, по-видимому, подтверждается экспериментальными данными по степени пересыщения при росте кристаллов Hg, Zn, Cd, Ag и CdS из их паров¹¹ (таблица II). Во всяком случае, механизм роста нитевидных кристаллов осаждением из паров не является до конца ясным и внутренне непротиворечивым.

Теория роста нитевидных кристаллов другими способами еще менее разработана, чем механизм роста при осаждении из паров. Рост при восстановлении галлоидов металла внешне сходен с осаждением из паров в газовой среде, если считать, что после восстановления пара галлоида водородом образовавшийся пар металла диффундирует через газовую фазу к поверхности растущего кристалла. Пересыщение, необходимое для этого, как показал Бреннер⁶, очень велико и достигает 10^4 . Однако рассмотрение кинетики процесса восстановления и определение вели-

чины активности в этих реакциях (эквивалентной пересыщению для случая реакции в газовой смеси) показало, что, видимо, рост происходит не путем непосредственной конденсации металла. Малое давление пара металла, меньшее 10^{-7} атм, показывает, что восстановление происходит не в газовой фазе, так как такое, относительно малое, количество металла не сможет обеспечить наблюдаемую скорость роста; скорее, пар металлического галоида, присутствующий при гораздо большем давлении (от 10^{-5} до 10^{-1} атм), диффундирует к поверхности кристалла, где восстанавливается или во время диффузии вдоль боковых поверхностей к вершине кристалла — месту роста, или после диффузии на вершину. Небольшая величина активности показывает, что рост происходит при гораздо меньшем пересыщении металлического пара. Это также может объяснить ограниченную гладкую поверхность нитевидных кристаллов.

Существенно другим, по-видимому, является механизм роста при самопроизвольном росте и при наличии напряжений. Рост происходит с основания, в отличие от роста предыдущими способами. Франк¹⁵ для объяснения совокупности всех экспериментальных фактов предположил, что рост происходит на находящейся под напряжением (внешним или внутренним) свободной поверхности металла, если напряжение выше необходимого для свободного выдавливания, но общее «выдавливание» затруднено (как, например, в сплаве SnAl), а температура достаточно высока для обеспечения диффузии материала. В олове, например, коэффициент самодиффузии достаточно велик при комнатной температуре (примерно 10^{-12} см²/сек), в свинце же для достижения той же величины нужна температура порядка 200° С. Петли дислокаций, выходя на поверхность путем скольжения, оставляют на поверхности каждый раз ступеньку высотой, кратной величине вектора Бюргерса; путем диффузии вещества к этим зародышам происходит рост нитевидного кристалла. Механизмов образования петель дислокаций и их движения к поверхности предложено несколько^{15, 51, 52}, но в настоящее время нет опытных данных, позволяющих выбрать наиболее вероятные из них.

Рост неметаллических нитевидных кристаллов исследован гораздо меньше, чем металлических, и более разнообразен. Поэтому и теории роста их почти совершенно не развиты. До сих пор даже не установлено, происходит ли рост с вершины, как считают Джулай²⁴ и Като²⁷, или с основания, как наблюдал Амелинск²⁵. Сирс⁵³, исходя из анализа данных Като²⁷ предложил теорию роста для нитевидных кристаллов NaClO₃. Он предположил, что водный раствор вещества образует гидродинамический поток в поверхностной пленке раствора на поверхности кристалла, направленный к его вершине. Испарение воды с вершины увеличивает концентрацию, создавая градиент концентрации. Градиент концентрации вызывает градиент поверхностного натяжения, который и является движущей силой течения в поверхностной пленке. Механизм осаждения вещества на вершине — дислокационный.

Рост ионных кристаллов через пористую перегородку также можно качественно объяснить осаждением вещества на основание зародыша-кристаллика (на наружной поверхности пористой перегородки), содержащего винтовую осевую дислокацию²⁵. Скорость роста определяется условиями питания и пересыщения в капиллярном слое между зародышем и перегородкой.

Таким образом, теории роста нитевидных кристаллов содержат ряд противоречий, что не позволяет считать их разработанными, а основные предположения, находящиеся в их основании, подтвержденными.

III. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

1. Методы испытания

Оценка механических свойств нитевидных кристаллов обычно проводится одним из двух методов: при деформации изгибом и при растяжении. При испытаниях на изгиб измерения величины деформации можно

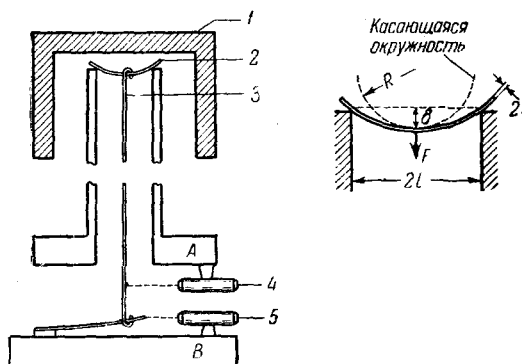


Рис. 18. Установка для испытаний нитевидных кристаллов на изгиб (Пирсон, Рид и Фельдман): 1—печь; 2—нитевидный кристалл; 3—кварцевый крюк; 4—микроскоп для измерения стрелы прогиба кристалла; 5—микроскоп для измерения отклонения пружины; А—кварцевый держатель; В—основание.

сталла через крюк из кварцевой нити диаметром 150—250 мк (рис. 19). Крюк своим нижним концом соединен с калиброванной пружиной, установленной на основании В. Держатель А может перемещаться относи-

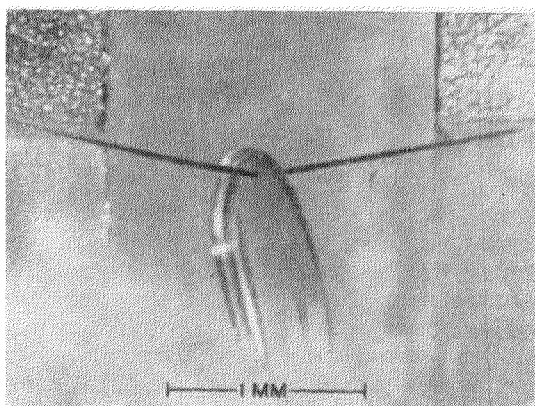


Рис. 19. Пластический изгиб нитевидного кристалла кремния. Виден кварцевый крюк (Пирсон, Рид и Фельдман).

тельно основания В. При помощи двух микроскопов можно следить за перемещением кварцевого крюка (изменение деформации) и смещением пружины (изменение усилия).

Деформация и напряжения в упругой области подсчитываются из выражений

$$\varepsilon = \frac{\delta}{l^3/3r} \quad \text{и} \quad \sigma = \frac{F}{\pi r^2/2l}, \quad \text{где } \delta —$$

стрела прогиба, F — усилие, l — расстояние между опорами и r — радиус образца. Учитывая закон Гука $\sigma = E\varepsilon$, из выражения

$$\frac{F}{8} = \frac{3\pi r^4}{2l^3} E$$

можно подсчитать модуль или, задавшись величиной модуля, радиус образца. На рис. 19 показан пластический изгиб нитевидного кристалла кремния.

Схема установки для испытаний нитевидных кристаллов на растяжение представлена на рис. 20⁵⁵. На такой установке испытывались кри-

сталлы диаметром $1,2 \div 15$ мк и длиной от 1 до 4 мм. Установка представляет собой обычную рычажную систему (для этого могут быть использованы лабораторные микровесы). Для более тонкого и плавного нагружения используется поплавок, плавающий в масле, конец которого может втягиваться в магнитное поле соленоида со скоростью от 0,2 до 1 мм/мин. Испытываемый кристалл приклеивался к тягам при помощи специального клея.

Сравнение данных, полученных при испытаниях на изгиб и на растяжение нитевидных кристаллов кремния⁵⁵, показывает, что разрушение в обоих случаях происходило примерно при одинаковых напряжениях. Однако иногда характер напряженного состояния может существенно менять предел прочности; так, нитевидные кристаллы олова (при росте на электропокрытии) могут обладать большой прочностью на изгиб, но малой на растяжение⁵⁶. Это можно объяснить внутренними объемными дефектами³⁸ таких кристаллов.

Обычно при исследовании механических свойств нитевидных кристаллов экспериментально измеряется их деформация, затем, пользуясь данными для соответствующих модулей, оценивают предел упругости. При этом, учитывая особую природу нитевидных кристаллов, надо иметь в виду, что модули нормальной упругости для обычных кристаллов могут отличаться от модулей, измеренных на нитевидных кристаллах. Однако, как будет видно ниже, оценка величины модуля нормальной упругости для нитевидных кристаллов ряда металлов показала, что порядок величины модуля для нитевидных кристаллов и обычных кристаллов одинаков. Поэтому оценка упругих свойств нитевидных кристаллов при использовании значений модуля для обычных кристаллов вполне оправдана.

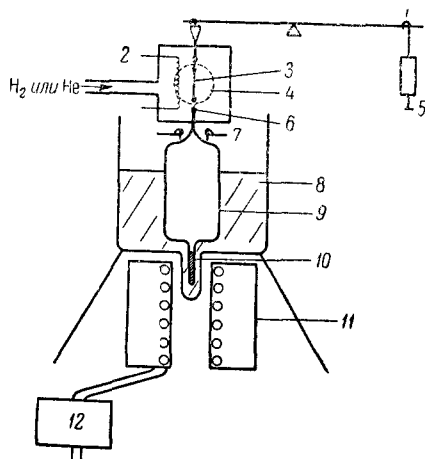


Рис. 20. Схема установки для растяжения нитевидных кристаллов (Бренер): 1—весы; 2—нагреватель; 3—кристалл; 4—линза микроскопа; 5—уравнивающий груз; 6—клей; 7—направляющее устройство; 8—минеральное масло; 9—поплавок; 10—магнит; 11—соленоид; 12—регистрирующий прибор.

2. Экспериментальные данные, полученные при деформировании нитевидных кристаллов, и их сопоставление с данными для обычных кристаллов

В настоящее время получены данные по пределу текучести (пределу прочности) нитевидных кристаллов многих веществ. Обычные монокристаллы имеют предел текучести ниже 0,01%, а нитевидные кристаллы выдерживают упругую деформацию порядка 1—2%. В таблице III собраны данные о полученных в настоящее время нитевидных кристаллах: приведены их ориентации и механические свойства (наибольшая деформация и соответствующее напряжение, измеренное или подсчитанное по величинам модулей упругости обычных монокристаллов) в упругой области. Механические свойства для некоторых веществ, приведенные в таблице III, относятся к отдельным, наиболее прочным образцам; их

количество и разброс величин зависят от способа выращивания; при выращивании путем осаждения из паров разброс менее значителен. В массе своей нитевидные кристаллы могут выдерживать напряжения, в несколько раз меньшие указанных в таблице, но все-таки гораздо большие, чем обычные монокристаллы; при увеличении диаметра до 25—50 μ прочность падает, приближаясь к прочности обычных монокристаллов.

Рассмотрим некоторые работы более подробно.

Первыми, кто обнаружил необычные механические свойства нитевидных кристаллов, были Херринг и Галт⁵⁷. Исследуя изгиб нитевидных кристаллов олова диаметром 1,8 μ , полученных при самопроизвольном росте на слое олова¹³, они обнаружили, что до деформации порядка 1—2% кристаллы ведут себя упруго. Лишь при изгибе, приводящем к деформации на поверхности около 2—3%, начинается пластическая деформация. (При растяжении обычных кристаллов олова пластическое течение обнаруживается после деформации около 0,01%.)

Такие же высокие значения предела упругости наблюдаются и при растяжении нитевидных кристаллов. При растяжении нитевидных кристаллов цинка и кадмия⁵⁸, диаметр которых колебался от 1 до 10 μ , во всех случаях упругая деформация составляла 1—2%. Подсчитанный предел упругости для кадмия при этом оказался 28 кг/мм^2 . По данным Шмидта и Боаса⁶², предел текучести монокристаллов кадмия в зависимости от угла между плоскостью скольжения и направлением растяжения изменяется в пределах 0,099—0,159 кг/мм^2 .

Таблица IV

Материал	Нитевидные кристаллы			Обычные кристаллы		$\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\text{п.п}}}$	$\frac{\tau_{\max}}{t_{\text{кр}}}$
	диаметр, μ	σ_{\max} , кг/мм^2	τ_{\max} , кг/мм^2	$t_{\text{кр}}$, кг/мм^2	предел прочности ($\sigma_{\text{п.п.}}$), кг/мм^2		
Fe	1,60	1340	364	4,5	16—23 ⁶²	84—57	81
Cu	1,25	300	82	0,10 ⁶²	12,9—35,0 ⁶²	23—8,6	820
Ag	3,80	176	72	0,06 ⁶²	—	—	1200

Детальное изучение свойств нитевидных кристаллов железа, меди и серебра при растяжении было проведено Бреннером⁵⁵. В таблице IV приведены наибольшие прочности, полученные при испытаниях более 70 нитевидных кристаллов. Их прочность (σ_{\max}) подсчитывалась по максимальной нагрузке, предшествующей разрушению, и по площади образца, измеренной микроскопически⁶³. По оценке автора, возможная ошибка при определении σ_{\max} составляет $\pm 10\%$.

Изучение кристаллографической ориентировки образцов и данные о кристаллографии скольжения позволили оценить величину максимальных касательных напряжений (τ_{\max}). Соответствующие данные также приведены в таблице IV. Здесь же приведены значения критических касательных напряжений и предел прочности для обычных монокристаллов этих же металлов по⁶². Видно, что предел прочности нитевидных кристаллов в 8—80 раз, а предел текучести в 80—1200 раз выше, чем для обычных кристаллов.

Недавно проведенное исследование прочности на изгиб хрупких микрокристаллов некоторых веществ и их соединений²², полученных

путем химических реакций (Mn , Mn_3Si_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3) или путем выделения из сплавов (Cr , Cr_2N , карбид железа), показало, что наибольшая деформация, которую все эти микрокристаллы могут выдержать без разрушения или пластической деформации, может достигать нескольких процентов (Si_3N_4 : $\epsilon_{max} = 4,0\%$; Cr_2N : $\epsilon_{max} = 5,8\%$; Fe_3C : $\epsilon_{max} = 4,7\%$), в то время как обычные монокристаллы этих веществ хрупко разрушаются при весьма незначительных деформациях *).

Широкое исследование нитевидных кристаллов кремния при изгибе в зависимости от температуры испытания и диаметра кристалла было проделано в ⁵². Наибольшая величина напряжения была равна 500 кг/мм^2 , а средняя величина — порядка 200 кг/мм^2 (для обычного монокристалла кремния напряжение излома равно 35 кг/мм^2).

При исследовании прочности на растяжение нитевидных кристаллов $NaCl$ ²⁴ обнаружена значительная прочность, резко возрастающая с уменьшением диаметра и при диаметре порядка 1 мк доходящая до 100 кг/мм^2 . Спрэ ²⁶ для нитевидных кристаллов LiF при испытании на изгиб обнаружил упругую деформацию до $1,2\%$, а при испытании на растяжение — $0,38\%$.

Наибольшую величину прочности получил Бэйкн ³⁰, наблюдавший для нитевидных кристаллов графита, ориентированных так, что слои его слоистой структуры были расположены параллельно оси кристаллов, прочность на излом, равную 2100 кг/мм^2 . Гардон ²⁸ обнаружил во время роста нитевидных кристаллов некоторых органических и неорганических соединений (например, гидрохинона), что в тонких изогнутых кристаллах по мере утолщения возникали внутренние напряжения, иногда приводящие к излому, причем кристалл после излома упруго выпрямлялся. Оценка деформации по радиусу кривизны при этом дала величину деформации порядка $6-8 \text{ мк}$ для кристаллов толщиной $2-4 \text{ мк}$.

3. Разрушение и пластическая деформация нитевидных кристаллов

Разрушение нитевидных кристаллов может происходить хрупко и с некоторой предварительной пластической деформацией ^{55, 24}. При исследовании нитевидных кристаллов железа ⁵⁵ отмечено, что их разрушение происходит без заметной предварительной пластической деформации. При разрушении нитевидный кристалл внезапно ломается и закручивается. Микроскопическим исследованием мест разрушения при больших увеличениях иногда удается обнаружить небольшое уменьшение площади поперечного сечения или небольшие трещины. Диаграммы растяжения для двух нитевидных кристаллов железа представлены на рис. 21. Оба кристалла предварительно были нагружены (I почти до 1000 , а II — до 300 кг/мм^2) и разгружены. После первоначального нагружения и разгружения не было выявлено никаких признаков пластической деформации. Таким образом, вся деформация была упругой. В пределах экспериментальной точности закон Гука справедлив примерно до деформации 2% . При увеличении деформации происходит нарушение линейной связи между деформацией и напряжениями, в то время как деформация остается еще упругой и при разгрузении

*) Результаты испытаний кристаллов, выделенных из закристаллизованных сплавов, представляют большой интерес не только в связи с их особыми свойствами, но и в связи с тем, что использование методов испытания механических свойств нитевидных кристаллов открывает новый путь для исследования микросоставляющих сплавов. Это наряду с микрохимическим и микродифракционным анализом может дать много ценных сведений для металловедения и физики металлов.

кривая полностью обратима. Наблюдаемая упругая деформация составляла 4,8%.

По наклону линейных участков полученных экспериментальных кривых можно подсчитать значение модуля Юнга. Значения модуля

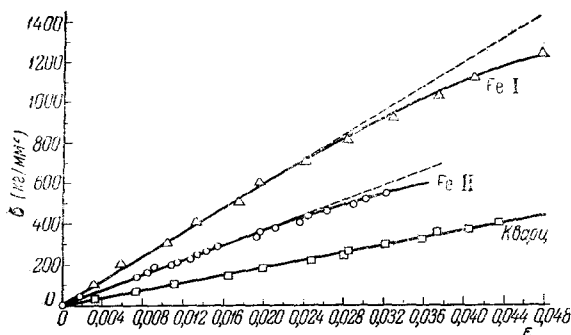


Рис. 21. Диаграмма «напряжение—деформация» для нитевидных кристаллов железа (Бреннер): Fe I — \varnothing 1,6 мк; Fe II — \varnothing 3,8 мк. Модуль Юнга для первого кристалла — 30 000 кг/мм², для второго — 18 500 кг/мм². Для сопоставления приведены данные растяжения кварцевой нити (4,3 мк). Отклонения от линейной зависимости не наблюдаются.

на рис. 22⁵⁸. И в этом случае величина модуля имеет такой же порядок, как и для обычных монокристаллов.

Нитевидные кристаллы меди иногда разрушаются так же, как и железные, а иногда обнаруживают заметную пластическую деформацию. В таких кристаллах незадолго до разрушения появляется одно или несколько мест, где возникают легко видимые следы скольжения.

Во всех исследованных нитевидных кристаллах серебра перед разрушением имеет место значительная пластическая деформация.

Напряжения, под влиянием которых происходит пластическая деформация, всегда ниже тех, при которых начиналось течение. Факт четкого выявления предела текучести при растяжении нитевидных кристаллов и отсутствие их на кривых растяжения железа, приведенных выше, позволяет предположить, что значения прочности, измеренные Бреннером⁵⁵, относятся к упругому интервалу.

Детальное изучение пластической деформации нитевидных кристаллов меди и серебра проводил Бреннер⁴¹. Испытывались кристаллы, имеющие диаметр от 5 до 25 мк и длину около 2 мм. Если после преодоления предела упругости нагрузку немедленно не уменьшить, то в тех случаях, когда имеет место течение, оно происходит настолько быстро, что изучение деформации практически затруднено. Поэтому аппаратура для изу-

Юнга обычных монокристаллов α -железа равны 13 500 кг/мм² (в направлении [100]) и 29 000 кг/мм² (в направлении [111]).

Приведенные данные показывают, что модуль упругости нитевидных кристаллов такие же, как и у обычных кристаллов. Таким образом, оценка предела упругости нитевидных кристаллов по измерениям упругой деформации является вполне обоснованной.

Диаграмма растяжения для нитевидного кристалла кадмия приведена

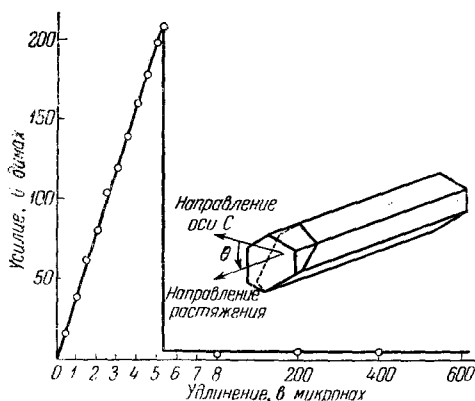


Рис. 22. Диаграмма растяжения нитевидного кристалла кадмия (Големан, Прайс и Кабрера). Исходная длина 535 мк; упругая деформация 1%; площадь поперечного сечения $8,3 \cdot 10^{-8}$ см²; предел текучести $2,78 \cdot 10^9$ дин/см², рассчитанная величина модуля $2,78 \cdot 10^{11}$ дин/см².

чения пластического течения должна быть усовершенствована. В частности, необходимо наличие ограничителя, который прерывает деформацию после достижения и превышения предела упругости. После такого искусственного торможения пластического течения кристалл снова нагружается значительно меньшей нагрузкой.

Диаграмма растяжения для нитевидных кристаллов серебра представлена на рис. 23. Она характеризуется чрезвычайно острым пределом упругости и растянутой областью «легкого скольжения», за которой следует область некоторого упрочнения. Такие же кривые были получены при растяжении нитевидных кристаллов меди (рис. 24). При этом предел упругости был примерно в 80 раз выше напряжений течения. При наибольшем напряжении, соответствующем пределу упругости, происходило образование локальной полосы скольжения. Область «легкого скольжения» соответствует распространению полосы скольжения вдоль кристалла. Если после появления следов скольжения в некоторой области эту область удалить, то нитевидный кристалл (теперь уже имеющий несколько меньшую длину) снова имеет высокий предел упругости, иногда даже превышающий таковой исходного кристалла. Последнее, по-видимому, связано с уменьшением длины образца, влияние которой будет рассмотрено несколько ниже.

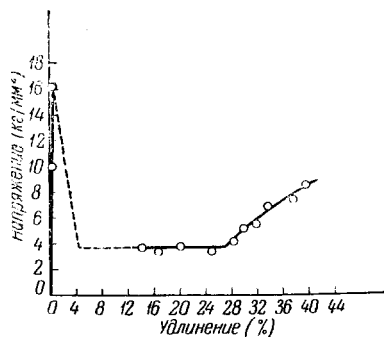


Рис. 23. Диаграмма растяжения нитевидного кристалла серебра. Ось совпадает с направлением $[110]$ (Бреннер).

Кривые растяжения часто имеют сложный вид (рис. 25). Наблюдаемое попеременное течение и упрочнение должно быть связано с преодолением некоторых препятствий скольжению. Природа этих препятствий неизвестна.

Напряжения растяжения, необходимые для течения нитевидных кристаллов меди различных ориентировок, изменяются в пределах от 1,2 до 4,7 кг/мм². Вычисленные напряжения сдвига для различных ориентаций, соответствующие пределу упругости, изменяются от 6,1 до 38,6 кг/мм², а напряжения сдвига, соответствующие началу течения, — от 0,50 до 1,74 кг/мм². Напряжения течения во всех случаях больше, чем величина критических скалывающих напряжений для обычных монокристаллов меди, равная 0,1 кг/мм².

Удлинение в области «легкого скольжения» для меди составляет 4—20%.

Наличие «зуба» на кривых растяжения объемно- и гранецентрированных кубических кристаллов хорошо известно. Обычно оно связывается с наличием примесей и объясняется «атмосферой» Коттрела⁶⁴. Из-за относительно высокой чистоты исследованных нитевидных кристаллов такая причина возникновения «зуба», по-видимому, может быть исключена.

Наглядным примером выявления предела текучести может быть также диаграмма растяжения, полученная при испытаниях нитевидных кристаллов кадмия⁵⁸ (рис. 22). Растяжение до 1% происходит упруго. После достижения предела упругости напряжения сразу резко падают, и дальнейшее удлинение происходит при относительно низком (примерно в 30 раз меньшем, чем соответствует пределу упругости), почти неизменном уровне нагрузки. Область образца, в которой произошло скольжение, можно было легко обнаружить по появлению полос скольжения.

По мере дальнейшего действия нагрузки скольжение охватывало весь образец, и для его протекания не нужно было увеличения нагрузки. Авторы отмечают, что область, в которой началось скольжение, при дальнейшем деформировании не изменяется. Это указывает на наличие определенного упрочнения в ней.

Наличие пластической деформации нитевидных кристаллов объяснить весьма трудно.

Образование полос сдвига и диаграммы растяжения, подобные рис. 22—25, по-видимому, указывают на то, что в нитевидных кри-

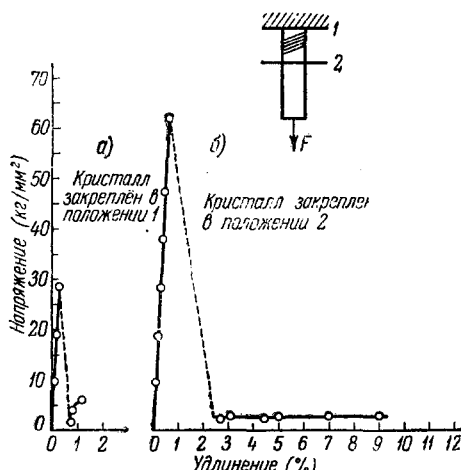


Рис. 24. Диаграммы растяжения нитевидного кристалла меди. а—исходное состояние; б—после удаления части кристалла, в которой произошло скольжение (Бреннер).

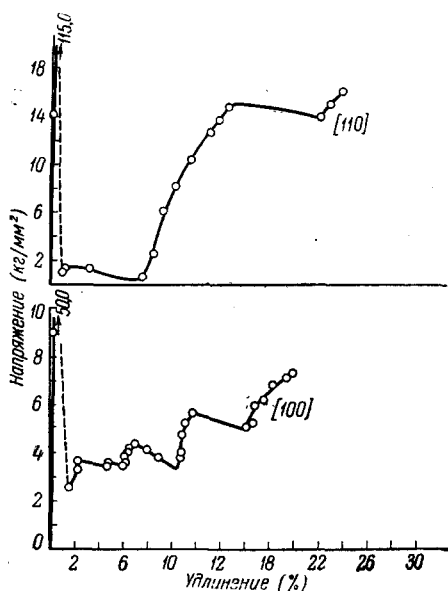


Рис. 25. Чередование течения и упрочнения при растяжении нитевидных кристаллов меди (Бреннер).

сталлах могут иметься дислокации и другие дефекты до деформирования. Об этом же свидетельствует и зависимость прочности нитевидных кристаллов от размеров и температуры (см. ниже).

4. Ползучесть нитевидных кристаллов

Имеются только единичные наблюдения ползучести нитевидных кристаллов. Однако даже этот весьма скудный материал показывает, что сопротивление ползучести нитевидных кристаллов значительно выше, чем у обычных кристаллов. При изгибе нитевидных кристаллов олова⁵⁷ так, что относительная деформация на их поверхности была $6 \cdot 10^{-3}$, скорость ползучести под воздействием напряжений порядка 10 кг/мм^2 составляла менее $5 \cdot 10^{-10} \text{ сек}^{-1}$. Минимальная скорость ползучести обычных монокристаллов олова при напряжениях $0,1 \text{ кг/мм}^2$ равна $2 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$, т. е. при нагрузке, в сто раз меньшей, в 40 раз выше⁶⁶. Любопытно, что описанный нитевидный кристалл олова находился под нагрузкой (изгибающей) в течение недели. При удалении нагрузки образец полностью выравнился.

Кривая ползучести нитевидных кристаллов кремния⁵⁴ диаметром $11,6 \text{ мк}$, полученная при 800° С , приведена на рис. 26. Напряжения при которых проводились испытания, составляют примерно две трети средней величины предела текучести при 800° С . Падение скорости пол-

зучести до нуля после нескольких часов испытаний указывает, что в течение ползучести под влиянием постоянных напряжений происходит упрочнение кристалла.

Наблюдения за ползучестью нитевидных кристаллов Zn и Cd⁸¹ показали, что начальная скорость ползучести повышается при увеличении приложенных напряжений. При данном уровне напряжений скорость ползучести постепенно затухает и ползучесть, в конце концов, прекращается. Изменение уровня напряжений после прекращения ползучести не вызывает ее снова. Такой результат объясняется затормаживанием и выталкиванием дислокаций, которые имелись в исходном кристалле. Таким образом, кристалл по мере ползучести становится более совершенным. Повторное течение нитевидного кристалла, который предварительно подвергался ползучести, происходит теперь при более высоких напряжениях; увеличивается также и величина упругой деформации. Затормаживание дислокаций может быть связано с примесями, количество атомов которых составляет примерно 10⁻⁴ на атом основного вещества.

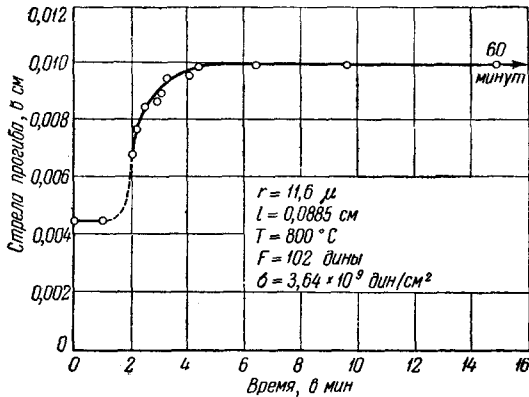


Рис. 26. Кривая ползучести нитевидного кристалла кремния. Постоянная нагрузка, температура испытаний 800° С (Пирсон, Рид, Фельдман).

5. Влияние температуры испытаний

Некоторые данные о влиянии температуры приводятся для медных⁵⁵, кадмиевых⁵⁸, цинковых⁵⁸ и кремниевых⁵⁴ нитевидных кристаллов. Медные кристаллы изгибали таким образом, что напряжения на по-

Таблица V

Температура испытания °K	ε _{упр.} max, %	Вид деформации	[0001]	[11 $\bar{2}$ 0]	ε кг/мм ²
Кадмий					
20	1,6	хрупкий разрыв	1,3	1,4	26
77	1,2	скольжение	1,0	1,1	20
300	1,0	»	0,9	0,9	15
Цинк					
77	1,9	хрупкий разрыв	2,1	1,1	50
160	1,9	»	2,1	1,2	50
300	1,0	скольжение	1,1	0,6	25

верхности не превышали предела упругости, и выдерживали при высокой температуре. Кристалл, имеющий диаметр 5,4 мк, был деформирован таким образом до 0,0025 (что соответствовало σ=50 кг/мм в направлении [111])

и отжигался при температуре 900°C в высоком вакууме в течение двух часов. После снятия приложенного напряжения не было обнаружено никаких следов пластической деформации.

Более детальное исследование влияния низких температур проводилось на нитевидных кристаллах кадмия и цинка⁵⁸. Результаты этого исследования приведены в таблице V. Видно, что повышение температуры

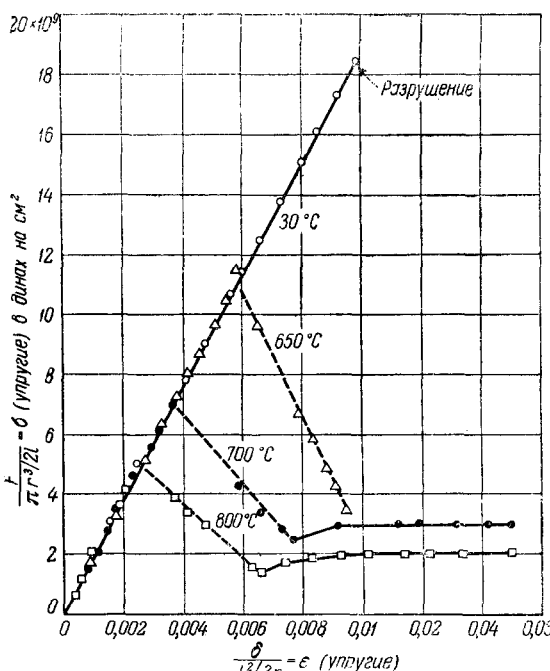


Рис. 27. Кривые «нагрузка—стрела прогиба» для нитевидных кристаллов кремния при нескольких температурах (Пирсон, Рид, Фельдман).

2 мм (рис. 27). Во всех случаях ось кристалла совпадала с направлением $[111]$. Испытания проводились методом изгиба. Как видно, при комнатной температуре образцы ведут себя упруго вплоть до деформации 1%. Максимальная упругая деформация, которую удавалось наблюдать при этих условиях, составляла 2,6%. Разрушение во всех случаях происходило хрупким образом. При повышении температуры до 600° перед разрушением, как правило, не удавалось наблюдать следов пластической деформации. В интервале $600\text{--}650^{\circ}\text{C}$ нитевидные кристаллы разрушались хрупко или начинали течь. В отдельных случаях они разрушались после незначительного течения. Выше 650°C на кривых выявляется четкий «зуб» и имеет место значительное течение.

На рис. 28 представлены температурные зависимости напряжений разрушения, предела текучести и минимальных напряжений, под влиянием которых происходит течение. Видно, что все указанные величины снижаются при повышении температуры выше 600°C .

Зависимость логарифма предела текучести от логарифма величины абсолютной температуры имеет отрицательный наклон с коэффициентом около 5. Это, по мнению авторов, говорит о том, что нитевидные кристаллы не являются совершенными кристаллами и что в них под влиянием достаточно высоких напряжений и благодаря термической активации

от 20 до 300°K уменьшает величину упругой деформации и прочности примерно вдвое и изменяет характер разрушения. Возможны два вида разрушения: течение с распространением полос скольжения после образования их при критическом напряжении скольжения $\tau_{кр}$, соответствующем пределу упругости (рис. 22) (для Zn — выше 160°K , а для Cd — выше 20°K), и ниже этих температур разрыв по плоскости спайности (0001) без заметного скольжения. Критические напряжения, вызывающие скольжение в кадмии и цинке, в несколько сот раз выше, чем в кристаллах макроскопических размеров.

Влияние температуры на поведение нитевидных кристаллов кремния⁵⁴ изучалось на кристаллах, имеющих диаметр 16—28 мк и длину

зарождаются дислокации, приводящие к пластическому течению. Напряжение, необходимое для зарождения петель дислокаций в совершенном материале, выражается соотношением $\tau = \frac{Eb}{l}$, где E — модуль упругости, b — вектор Бюргерса и l — длина блокированного дислокационного участка. Очевидно, что зависимость напряжений от температуры определяется температурной зависимостью модуля и должна мало меняться в рассматриваемом температурном интервале. Экспериментально полученная зависимость напряжений от температуры скорее указывает на то, что в испытываемых нитевидных кристаллах кремния уже имелось большое число дислокаций.

В последующей работе этих же авторов³⁷ приводятся данные, показывающие, что наблюдаемая зависимость предела текучести может быть объяснена наличием весьма незначительных примесей кислорода и их взаимодействием с дислокациями.

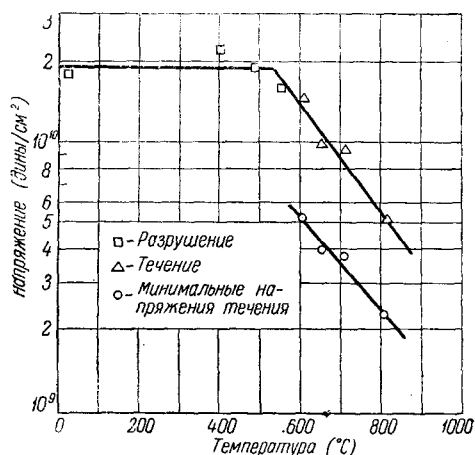


Рис. 28. Зависимость напряжений разрушения, предела текучести и минимальных напряжений, под влиянием которых происходит течение, от температуры для нитевидных кристаллов кремния (Нирсон, Рид, Фельдман).

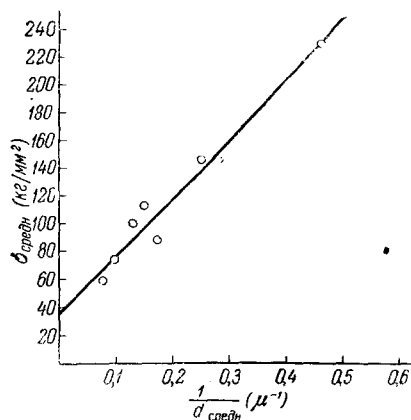


Рис. 29. Зависимость средней прочности нитевидных кристаллов меди от средней величины $\frac{1}{d}$ (d — диаметр кристаллов) (Бреннер).

6. Влияние размеров нитевидных кристаллов на их прочность

Изучение влияния диаметра нитевидных кристаллов железа, меди и серебра на их прочность проводилось Бреннером⁶. На рис. 29 приводятся соответствующие данные для меди. Хотя имеется значительный разброс данных испытаний в этом случае, так же как и в случае испытаний железных кристаллов, влияние их диаметра на прочность совершенно очевидно. Зависимость между средней величиной прочности для кристаллов, имеющих близкие размеры, и величиной $\frac{1}{d}$ (d — диаметр кристалла) представляет собой прямую линию, которая может быть выражена следующим образом:

$$\sigma_{\text{ср}} = \frac{410}{d} + 36 \text{ кг/мм}^2 \text{ для Cu и } \sigma_{\text{ср}} = \frac{1630}{d} - 50 \text{ кг/мм}^2 \text{ для Fe.}$$

Соотношение, полученное для железа, справедливо только для интервала размеров 1—1,5 мк. Даже при $d=15$ мк нитевидные кристаллы железа

и меди обладают необычно высокой упругой прочностью (65 и 38 кг/мм² соответственно). Результаты Джулая²⁴ для нитевидных кристаллов NaCl также показывают явную зависимость прочности от размеров. При уменьшении диаметра приблизительно от 15–20 мм до 1–2 мк прочность увеличивалась от 2–4 кг/мм² до 100 кг/мм².

Повышение прочности кристаллов при уменьшении их диаметра известно давно. Тейлор⁶⁷ приготавливал очень тонкие образцы сурьмы. Прочность при разрыве образца 30 мк составляла 18–22 кг/мм², т. е. приближалась к прочности стали. Прочность кристаллов сурьмы, имеющих диаметр 4 мм, равна 0,57–0,77 кг/мм²⁵⁵.

Критическое напряжение сдвига для кристаллов кадмия, которые были предварительно стравлены до диаметра 25 мк, по данным⁶⁹, возрастает в четырнадцать раз по сравнению с этой же величиной для кристаллов, диаметр которых больше 500 мк, а для нитевидных кристаллов кадмия, имеющих диаметр от 1 до 10 мк, составляет 15 кг/мм².

Большой интерес представляют параллельные исследования нитевидных кристаллов кремния и образцов таких же размеров, вырезанных из массивных кристаллов⁵⁴. Соответствующие данные приведены на рис. 30. Черные кружочки представляют результаты испытаний нитевидных кристаллов, а светлые — вырезанных образцов. Несмотря на

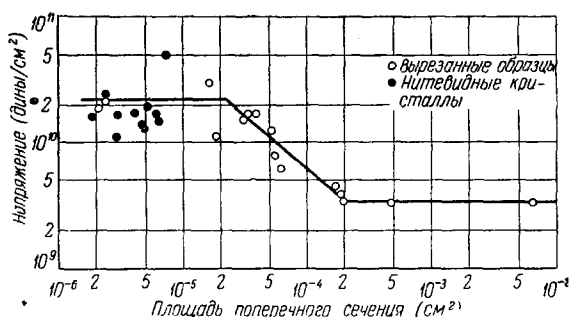


Рис. 30. Влияние размеров на прочность нитевидных кристаллов и образцов, вырезанных из больших кристаллов кремния, при комнатной температуре (Пирсон, Рид, Фельдман).

значительный разброс данных, величина которого тем выше, чем меньше размеры образцов, влияние размеров довольно очевидно. Для вырезанных образцов, имеющих диаметр выше 100 мк, напряжения разрыва не зависят от размеров и равны прочности обычных кристаллов кремния (~35 кг/мм²). Изменение диаметра образцов от 50 до 100 мк приводит к уменьшению прочности от 220 кг/мм² до 35 кг/мм². Прочность вырезанных образцов, имеющих размеры от 50 мк до 25 мк, заметно не отличается от прочности нитевидных кристаллов таких же размеров. Здесь следует отметить, что в случае кремния не наблюдается линейной зависимости между прочностью образцов и обратной величиной диаметра. Неясно также, будут ли оставаться одинаковыми свойства нитевидных кристаллов и обычных кристаллов при уменьшении их диаметра до 10 мк и менее. Любопытно, что при 800° С предел текучести кристаллов кремния не изменяется в зависимости от диаметра. Образцы с диаметром, меньшим 20 мк, имеют такой же предел текучести, как обычные монокристаллы. Это указывает, что эффективность дефектов, приводящих к деформации, зависит от температуры.

Особый интерес представляет сопоставление, подобно тому как это делается для кремния и для металлов, данных о прочности нитевидных кристаллов и кристаллов таких же размеров, но полученных другим способом.

Существенное влияние на прочность оказывает также длина нитевидных кристаллов. Почти во всех случаях оказывается, что чем меньше их длина, тем выше прочность. Очень наглядной иллюстрацией этой

закономерности являются данные следующих испытаний. Нитевидный кристалл железа, имеющий диаметр 4,71 $\mu\text{м}$ и длину около 4 мм , был разорван при напряжении 99 кг/мм^2 . Одну из частей этого разорванного кристалла снова испытали на растяжение. Прочность этой половины оказалась значительно выше. После разрыва провели третье испытание получившейся четвертушки кристалла. Прочность возросла в четыре раза по сравнению с прочностью исходного кристалла, достигнув 423 кг/мм^2 . Большой разброс значений величины прочности в зависимости от размеров нитевидных кристаллов говорит о том, что в них имеются какие-то статистически распределенные дефекты. Эти дефекты могут привести к разрушению, которому иногда предшествует, а иногда, до того как будет достигнута потенциальная прочность, не предшествует пластическая деформация. Разброс результатов может быть также связан и с некоторым различием ориентировок кристаллов относительно внешних сил.

Можно предполагать, что дефекты возникают случайно при росте и не должны обязательно появляться в нитевидных кристаллах. По-видимому, изменением условий роста и чистоты материалов можно изменять число и распределение дефектов.

Действительно, для наиболее «чистого» способа роста — осаждения паров при наличии градиента температуры — зависимость прочности от диаметра и разброс результатов выражены гораздо меньше. С изменением условий роста (например, температуры реакции при восстановлении галоидов⁷¹) нитевидные кристаллы могут обладать и небольшой прочностью.

Дефекты, приводящие к понижению прочности, могут находиться как на поверхности, так и внутри кристаллов. Более грубые поверхностные дефекты легко выявляются при исследовании отражения света от поверхности. В работе⁵⁵ указывается, что в тех случаях, когда отражение света от поверхности кристаллов было неоднородным, прочность неизменно оказывалась низкой. Предполагается, что поверхностные дефекты, имеющие величину, меньшую разрешающей способности светового микроскопа, могут существенно понижать прочность нитевидных кристаллов.

Внутренние несовершенства едва ли представляют собой источники дислокаций, подобные тем, которые предполагаются Франком и Ридом. Касательная составляющая напряжений, необходимая для активации источника Франка-Рида, равна $\tau = \frac{Eb}{l}$. Оценка по этой формуле показывает, что для любого из испытанных нитевидных кристаллов в наиболее вероятных плоскостях скольжения длина дислокационных источников не могла быть более 0,1 $\mu\text{м}$. Это составляет только небольшую долю диаметров испытанных кристаллов, а при возможном увеличении длины источника до диаметра нитевидного кристалла напряжение было бы очень мало.

Статистический анализ полученных в настоящее время результатов испытаний нитевидных кристаллов чрезвычайно затруднен из-за ограниченного числа экспериментов и отсутствия достаточного количества данных о природе, ориентации и локализации дефектов, а также об ориентации и размерах кристаллов.

Число поверхностных дефектов данной эффективности должно изменяться пропорционально, а прочность — обратно пропорционально d . Совершенно так же, если имеется какое-то число внутренних источников дислокаций, то длина самого длинного источника будет изменяться пропорционально, а прочность — обратно пропорционально d . Поэтому линейная зависимость средней прочности от $1/d$ не указывает на место

расположения дефектов. Если снижение прочности обусловлено вероятностью образования единственного внутреннего источника дислокаций в процессе роста, то нужно ожидать, что прочность будет обратно пропорциональна площади поперечного сечения нитевидных кристаллов, т. е. $1/d^2$.

Влияние длины на прочность нитевидных кристаллов указывает на то, что разрушение начинается на единичных дефектах. Число этих дефектов должно быть небольшим, и они распределены беспорядочно.

В заключение следует отметить, что, хотя при комнатной температуре нитевидные кристаллы и кристаллы таких же размеров, вырезанные из монокристаллов, имеют одинаковые механические свойства (кремний), при 800°C предел текучести первых в пять раз больше, чем вторых. Это указывает на то, что механические свойства нитевидных кристаллов определяются не только их малыми размерами, но и какими-то другими факторами.

7. Влияние качества поверхности на прочность нитевидных кристаллов

При росте нитевидных кристаллов на их поверхности иногда появляются раковины, наросты, участки, пораженные коррозией, случайно возникающие границы зерен. Кристаллы, на которых появились подобные дефекты, как правило, обладают низкой прочностью.

Известно, что пленки окислов, образовавшихся на поверхности обычных кристаллов, повышают их прочность. Так, например, окисная пленка на кристаллах кадмия повышает величину критического скалывающего напряжения примерно на 150%. Чем толще пленка или меньше диаметр кристалла, тем выше эффект упрочнения.

Сплошные окисные пленки, образующиеся на поверхности нитевидных кристаллов при нагреве на воздухе (температура $100\text{--}150^\circ\text{C}$), существенно не изменяют их прочности. Все же в⁵⁵ отмечается, что прочность нитевидных кристаллов, отожженных в вакууме, была несколько выше, чем отожженных на воздухе. С другой стороны, в этой же работе установлено, что для нитевидных кристаллов железа выдержка в течение нескольких дней на воздухе привела к понижению прочности. Понижение прочности наблюдается до появления заметной пленки окислов. Этот факт, по мнению авторов, указывает на то, что при окислении нитевидных кристаллов из $\alpha\text{-Fe}$ в них могут образоваться краевые дислокации. Нагрев нитевидных кристаллов кремния при 800°C и последующее их испытание при комнатной температуре не привели к изменению их прочности по сравнению с неотожженными кристаллами⁵⁴.

В настоящее время имеется слишком мало данных, на основании которых можно было бы надежно судить о влиянии поверхностной пленки на механические свойства нитевидных кристаллов.

Оценить влияние примесей на прочность нитевидных кристаллов очень трудно. Во всяком случае, их большая прочность не определяется примесями. Чистота нитевидных кристаллов не особенно высока и может быть оценена, например, для кристаллов меди как 99,997 (стр. 630). Увеличение чистоты инертного газа при выращивании нитевидных кристаллов Zn и Cd путем осаждения пара⁵⁸ не изменило их прочность.

Даже заведомо большое количество примесей в нитевидных кристаллах серебра, выращенных при электроосаждении из растворов электролитов с добавками органических веществ²¹, не понижает их прочность

до прочности обычных, гораздо более чистых монокристаллов серебра. Такие кристаллы серебра имеют прочность 6 кг/мм^2 , наиболее же прочные нитевидные кристаллы серебра, выращенные из хлорида, — 175 кг/мм^2 ; прочность обычных монокристаллов чистого серебра равна $0,21 \text{ кг/мм}^2$.

8. Возврат (выравнивание) нитевидных кристаллов

Явление возврата нитевидных кристаллов описано в ⁷⁰. Кристалл меди с высокими упругими свойствами, имеющий толщину примерно $2,5 \text{ мк}$, пластически деформировался, а затем нагревался в атмосфере

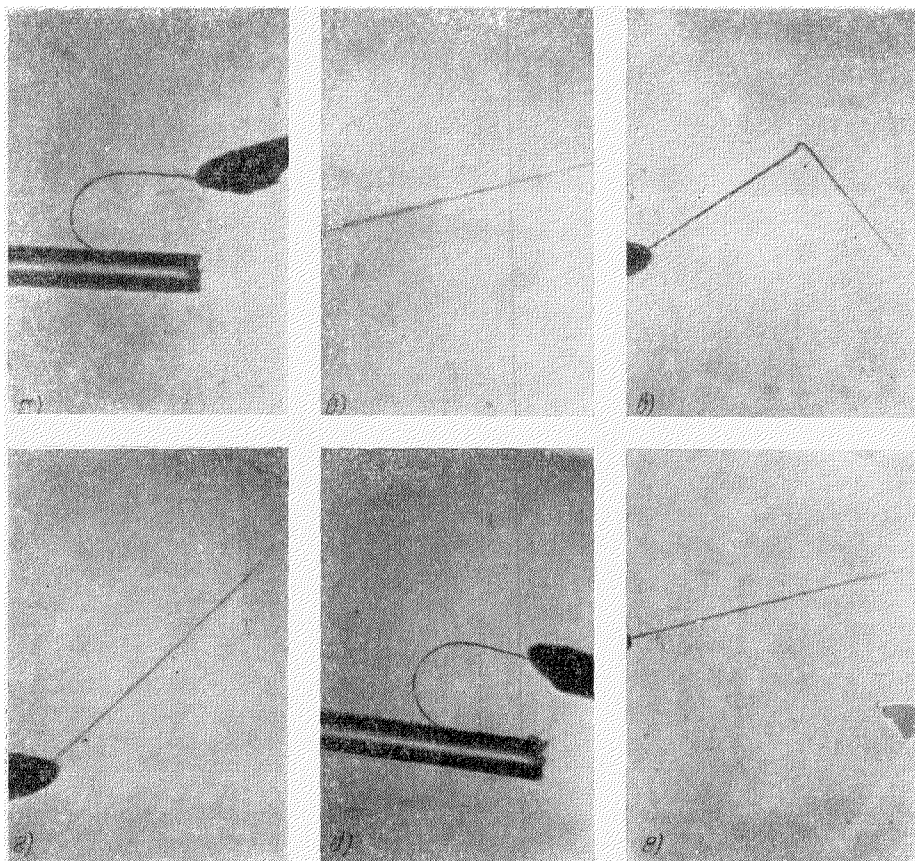


Рис. 31. Возврат деформированного нитевидного кристалла меди: *а*—деформация примерно до 0,3%; *б*—снятие нагрузки; *в*—излом в результате повторного нагружения; *г*—нагрев в течение 10 минут при 1015°C ; *д*—повторная деформация примерно до 0,3%; *е*—снятие нагрузки. Длина кристалла $2,5 \pm 0,5 \text{ мк}$. $\times 8,5$ (Бреннер и Морелок).

водорода при 1015°C в течение 10 минут. После такого нагрева кристалл выпрямлялся и обнаруживал исходную высокую упругую прочность. Ряд фотографий, приведенных на рис. 31, показывает последовательность наблюдаемых изменений. На рис. 32 показано изменение картины возврата во времени. Скорость возврата $\frac{d\theta}{dt}$ (где $d\theta$ — изменение угла изгиба нитевидных кристаллов), кроме начальной и конечной стадий, оказывается постоянной. Это иллюстрируется графиками, приведенными

на рис. 33. Окисная пленка, образующаяся при комнатной температуре, по-видимому, не задерживает возврат. Деформированный нитевидный кристалл, выдержанный на воздухе при комнатной температуре в течение нескольких часов, при нагреве в гелии подвергался возврату с такой же скоростью, как и при нагреве в водороде.

Опыты по возврату проводились также на нитевидных кристаллах кремния⁵⁴ и NaCl²⁴. В случае кремния была установлена линейная зависимость между уменьшением угла изгиба и логарифмом времени. Ука-

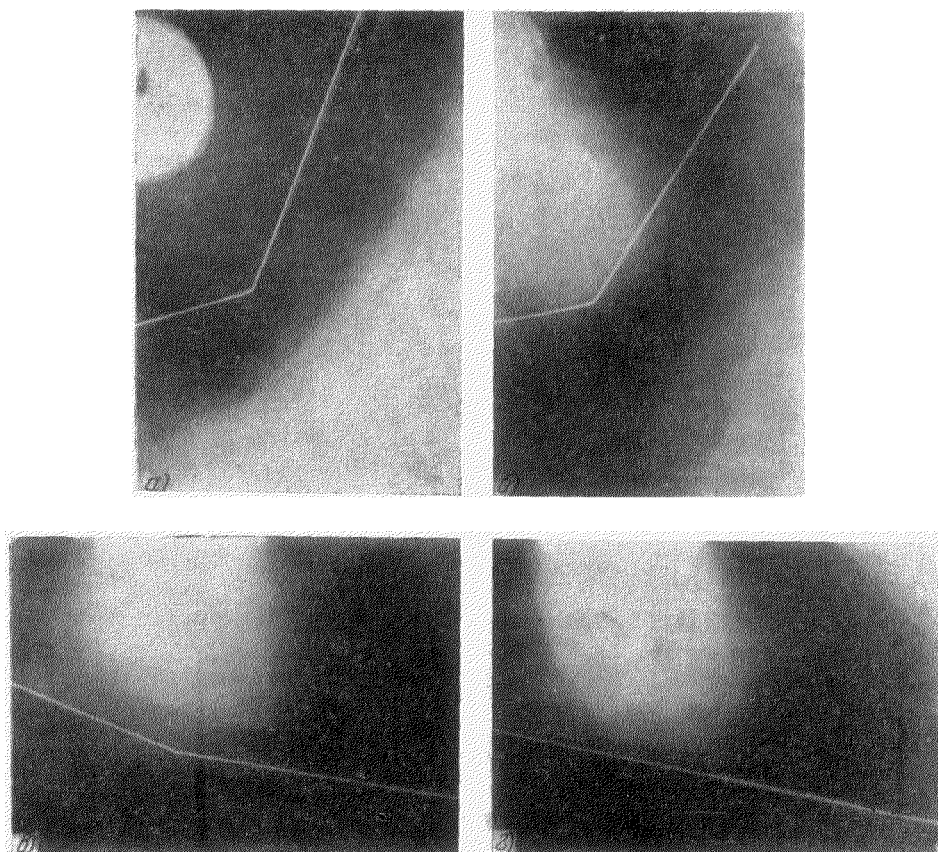


Рис. 32. Влияние времени на возврат при 1015° С: а—0 сек; б—600 сек; в—1460 сек; г—2400 сек (Бреннер и Морелок).

зывается, что нет прямой связи между скоростью выпрямления и начальным углом.

Набарро рассмотрел ряд возможных механизмов распрямления нитевидных кристаллов³⁷ и показал, что наблюдаемая высокая скорость распрямления должна быть связана с удалением дислокаций из тела кристалла и выходом их на поверхность.

Наблюдается не только возврат формы нитевидных кристаллов, но и их свойств. Исследование поведения нитевидных кристаллов кремния при температурах выше 650° С показывает, что вслед за упругой имеет место пластическая деформация, которая идет без ощутимого упрочнения. Отжиг пластически деформированного кристалла в отсутствие напряжений приводит к постепенному восстановлению предела упругости. Время

восстановления зависит от температуры и содержания очень незначительных примесей, которые, перераспределяясь по объему, запирают

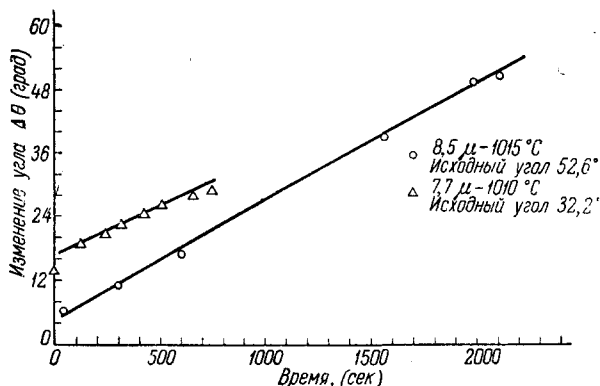


Рис. 33. Изменение угла излома в зависимости от времени при возврате нитевидных кристаллов меди (Бреннер и Морелок).

дислокации. Специальные опыты³⁷ показали, что примесью, запирающей дислокации в кремнии, является кислород, количество которого варьировалось от $2 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ %.

IV. НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ СВОЙСТВА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Если предположить, что нитевидные кристаллы имеют какую-то особую природу, то можно ожидать, что, кроме их необычно высоких механических свойств, должны меняться и другие свойства. Так как, говоря об особой природе нитевидных кристаллов, в первую очередь подразумевают их структурное совершенство, то следует ожидать изменений структурно-чувствительных свойств и свойств, зависящих от состояния поверхности. Прямые опыты по определению совершенства нитевидных кристаллов пока не дали однозначного ответа. Исследование некоторых других свойств может помочь в этом отношении.

В настоящее время есть очень ограниченное число работ, посвященных немеханическим свойствам.

К структурно-чувствительным электрическим свойствам относится проводимость при низких температурах. Для металлов остаточное сопротивление при температурах, близких к абсолютному нулю, определяется рассеянием электронов на дефектах и на примесях. Из-за увеличения длины свободного пробега электронов при гелиевых температурах до величины, сравнимой с диаметром нитевидных кристаллов, что приведет к увеличению рассеяния электронов на поверхности, трактовка результатов может быть затруднена. Пока имеются лишь предварительные данные по измерению остаточного сопротивления при $4,2^\circ \text{K}$ нитевидных кристаллов Cu и Ag, выращенных путем восстановления галлоидов, и Zn и Cd, выращенных осаждением паров⁴². Оказалось, что для кристаллов Cu остаточное сопротивление меняется от образца к образцу, составляя от 10 до 30% сопротивления при 273°K ; для кристаллов Ag остаточное сопротивление меньше 5%, а для Zn и Cd — меньше 1% сопротивления при 273°K . Эти результаты могут свидетельствовать о наличии примесей и дефектов.

Для полупроводников и проводимости, и фотопроводимости также зависят от примесей и дефектов, определяющих как количество носителей, так и ловушки носителей, влияющие на рекомбинацию. Спад же фотопроводимости определяется в основном ловушками. Оказалось, что

спад фототока в нитевидных кристаллах ZnS ⁶¹ происходит в 10—100 раз быстрее, чем в обычных кристаллах. В обоих случаях фототок вызывался освещением кристаллов светом с длиной волны 3650 Å. Как отмечено, такой резкий спад фототока свидетельствует о большем совершенстве нитевидных кристаллов. Оптические свойства нитевидных кристаллов почти не исследовались. В работе⁶⁵ отмечено отсутствие краевой люминесценции нитевидных кристаллов CdS , встречающейся у обычных кристаллов CdS и объясняемой обычно как результат присутствия в кристалле вакансий, располагающихся на местах атомов серы. Облучение нитевидных кристаллов CdS протонами с энергией порядка 1 Мэв вызывало краевую люминесценцию. Такая энергия достаточна для образования вакансий, располагающихся на местах как серы, так и кадмия.

Несколько больше исследованы некоторые магнитные свойства нитевидных кристаллов Fe. Изучение доменной структуры проводится с использованием порошковой коллоидальной техники^{71,72,73}. Наблюдаются узоры ферромагнитных доменов на немагнитных кристаллах; во всех случаях, благодаря простой ориентации оси и образующих граней нитевидных кристаллов (ось по [100], [110] или [111]) и малому количеству доменов (до одного), можно дать непосредственную интерпретацию узора. Можно наблюдать изменение доменной структуры при намагничивании и при отжиге нитевидных кристаллов Fe⁷⁴. Подробное изучение перемещения границ домена нитевидных кристаллов Fe под действием приложенного поля было проведено недавно⁷⁵. Оказалось, что скорость движения границы домена вдоль оси кристалла может достигать величины, близкой к 50 км/сек, что в 100 раз больше обычной, наблюдаемой, например, в проволоке Ni—Fe; при этом коэрцитивная сила, необходимая для вращения вектора намагниченности домена и оцениваемая теоретически, для Fe равна примерно 500 эрстед, а для нитевидного кристалла Fe она оказалась равной 250 эрстед. Эти результаты, как и ранее приводившиеся опыты по осаждению ионов Cu^+ на нитевидные кристаллы Cu⁴⁴, подтверждают предположение о высоком совершенстве поверхности нитевидных кристаллов.

Нитевидные кристаллы Sn использовались для изучения зависимости сверхпроводимости от размеров образца^{76,78}. Наблюдалось влияние магнитного поля на температуру перехода в сверхпроводящее состояние и петля гистерезиса критического магнитного поля ниже температуры перехода при нулевом поле. Сравнение этих результатов с данными для кристаллов Sn больших размеров позволило сравнить теории проникновения тока в сверхпроводник Гинзбурга—Ландау и Лондона—Лондона. Оказалось, что результаты находятся в гораздо лучшем согласии с теорией Гинзбурга—Ландау.

Еще одно необычное свойство было отмечено в нитевидных кристаллах ZnS ⁶¹: фазовое превращение гексагональной решетки в кубическую происходит не при 400° С, как у обычных кристаллов ZnS , а при 750° С.

Таким образом, и исследования немеханических свойств нитевидных кристаллов, несмотря на свою неполноту и небольшой объем, показывают такие их особенности, которые могут быть объяснены их особой природой и отличием от обычных монокристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Необычные свойства нитевидных кристаллов самых разных веществ (металлы, полупроводники, ионные кристаллы, органические кристаллы) вызывают большой интерес в основном с точки зрения теории роста кристалла и теории прочности. Вначале результаты исследования нитевидных

кристаллов трактовались как доказательство правильности дислокационной теории роста и дислокационного механизма деформации. Однако дальнейшее изучение показало, что дело обстоит гораздо сложнее.

Дислокационная теория роста, основывающаяся на предположении о существовании осевой винтовой дислокации, не подтверждается прямыми методами обнаружения осевой дислокации в большинстве нитевидных кристаллов. Еще сложнее дело обстоит с трактовкой необычных механических свойств нитевидных кристаллов. Чем можно объяснить их высокую прочность? Сейчас нет опытных данных для однозначного ответа на этот вопрос. Какие могут быть возможные объяснения?

1. Нитевидные кристаллы, благодаря особенностям своего роста, являются структурно совершенными (в смысле отсутствия линейных дефектов), за исключением наличия одной осевой винтовой дислокации. Однако имеющиеся данные показывают, что, по-видимому, нитевидные кристаллы могут содержать дислокации или какие-то другие дефекты.

2. Нитевидные кристаллы, благодаря особенностям своего роста, обладают совершенной поверхностью, исключающей наиболее опасные поверхностные дефекты. Пока (за исключением кристаллов Sn) нет данных, противоречащих этому объяснению.

3. Высокая прочность нитевидных кристаллов обусловлена не особенностями их роста, а просто малыми размерами. Это или приводит к меньшей вероятности нахождения в кристалле дефекта — «масштабному фактору»^{67,79}, или к изменению соотношения между напряжениями, определяющими стадии зарождения зародышей сдвига (разрушения) и их роста⁸⁰. Может быть, в нитевидных кристаллах в какой-то степени реализуется каждая из этих возможностей. Для выяснения этого необходимо дальнейшее экспериментальное исследование, причем не только механических, но и других свойств, особенно структурно-чувствительных.

Знание природы необычных свойств нитевидных кристаллов имеет очень важное научное значение для понимания природы прочности и пластичности и проверки основных теорий в этой области.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. Winkler, Chem. Zeitung 12, 44, 721 (1888).
2. V. Kohlschütter, Kolloid Zeits. 50, 1 (1930).
3. H. Kohlschütter, Zeits. Elektrochemie 38, 345 (1932).
4. W. O. Ostwald, Kolloid Zeits. 102, 35 (1943).
5. H. K. Hardy, Progress in Metall Physics 6 (1956).
6. S. S. Brenner, Acta Metallurgica 4, 62 (1956).
7. W. W. Webb, E. F. Riebling, Journ. Chem. Phys. 28, 6, 1242 (1958).
8. M. Volmer, I. Estermann, Zeits. f. Phys. 7, 13 (1921).
9. G. W. Sears, Acta Met. 3, 361 (1955).
10. R. W. Goleman, G. W. Scors, Acta Met. 5, 131 (1957).
11. G. W. Sears, Acta Met. 3, 367 (1955).
12. Cobb, Monthly Rev. Amer. Electroplaters Soc. 33, 28 (1946).
13. K. Compton, A. Mendizsa, S. Arnold, Corrosion 7, 10, 327 (1951).
14. R. M. Fisher, L. S. Darken, K. G. Carroll, Acta Met. 2, 368 (1954).
15. J. Franks, Acta Met. 6, 103 (1958).
16. S. C. Lawrence, Bulletin Amer. Phys. Soc. 3, 329 (1958).
17. S. M. Arnold, S. E. Koonce, Journ. Appl. Phys. 27, 964 (1956).
18. H. W. Kohlschütter, Zeits. Electrochem. 38, 213 (1949).
19. К. М. Горбунова, А. И. Жуклова, ЖФХ 23, 605 (1949).
20. T. S. Owenston, C. A. Parker, A. E. Robinson, Trans. Electrochem. Soc. 104, 607 (1957).
21. P. B. Prince, D. A. Vermilyea, W. W. Webb, Acta Met. 6, 524 (1958).
22. W. W. Webb, W. D. Forging, Acta Met. 6, 462 (1958).
23. Г. Бакли, Рост кристаллов, ИЛ, Москва, 1954.
24. Z. Gyulai, Zeits. f. Phys. 138, 317 (1954).
25. S. Amelinckx, Physica 24, 390 (1958).

26. G. W. Sears, *Phys. and Chem. Solids* **6**, 300 (1958).
27. N. Kato, *Gourn. Soc. Japan* **10**, 1024 (1955).
28. G. E. Gordon, *Nature* **179**, 4573 1270 (1957).
29. R. Bacon, Bonman, *Bulletin Amer. Soc.* **2**, (1957).
30. R. Bacon, *Bulletin Amer. Soc.* **3**, 108 (1958).
31. D. E. Bradley, J. Franks, P. E. Rush, *Proc. Phys. Soc.* **70**, 13, 889 (1957).
32. P. E. Charsley, P. E. Rush, *Phyl. Mag.* **3**, 508 (1958).
33. G. D. Eshelby, *Journ. Appl. Phys.* **24**, 176 (1953).
34. G. D. Eshelby, *Phyl. Mag.* **3**, 440 (1958).
35. R. G. Treuting, *Acta Met.* **5**, 173 (1957).
36. W. W. Webb, R. D. Dragsdorf, W. D. Forgen, *Phys. Rev.* **108**, 498 (1957).
37. Dislocations and Mechanical Properties of Crystals (Lake Placid Conference), 1957.
38. H. G. Smith, R. E. Rundle, *Journ. Appl. Phys.* **29**, 679 (1958).
39. J. Gilman, W. Johnston, *Journ. Appl. Phys.* **27**, 1018 (1956).
40. R. V. Coleman, *Bulletin Amer. Phys. Soc.* **3**, 108 (1958).
41. S. S. Brenner, *Journ. Appl. Phys.* **28**, 1023 (1957).
42. H. H. Hobbs, E. P. Stillwell, *Rev. Sci. Instr.* **29**, 653 (1958).
43. R. G. Treuting, S. M. Arnold, *Acta Met.* **5**, 598 (1957).
44. D. A. Vermilyea, *Journ. Chem. Phys.* **27**, 814 (1957).
45. W. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Phyl. Trans. Roy. Soc.* **243**, 299 (1953).
46. A. E. Mac Kenzie, Thesis, University of Bristol, 1951.
47. S. E. Koonce, S. M. Arnold, *Journ. Appl. Phys.* **24**, 365 (1953).
48. G. P. Hirth, Доклад на конференции по механическим свойствам нитевидных кристаллов и тонких пленок, Кембридж, 1958.
49. J. C. Fisher, R. Fullman, G. W. Sears, *Acta Met.* **2**, 344 (1954).
50. G. Sears, S. Brenner, *Acta Met.* **4**, 268 (1956).
51. G. D. Eshelby, *Phys. Rev.* **91**, 755 (1953).
52. S. Amelinkx, W. Bontink, W. Dekeyser, F. Seitz, *Phyl. Mag.* **2**, 1 (1957).
53. G. W. Sears, *Journ. Chem. Phys.* **26**, 1549 (1958).
54. G. L. Pearson, W. T. Read, W. L. Feldman, *Acta Met.* **5**, 181 (1957).
55. S. S. Brenner, *Journ. Appl. Phys.* **27**, 1484 (1956).
56. D. Tarnbull, см. ссылку 48.
57. C. Herring, J. K. Calt, *Phys. Rev.* **85**, 1060 (1952).
58. R. V. Coleman, P. B. Price, N. Cabrera, *Journ. Appl. Phys.* **28**, 1360 (1957).
59. R. Gomer, *Journ. Chem. Phys.* **26**, 1333 (1957).
60. R. J. Eisner, *Acta Met.* **3**, 414 (1955).
61. W. W. Piper, W. Z. Roth, *Phys. Rev.* **92**, 503 (1953).
62. Е. Шмидт и В. Боас, Пластичность кристаллов, ОНТИ, 1938.
63. S. S. Brenner, C. R. Morelock, *Rev. Sci. Instr.* **28**, 652 (1957).
64. А. Коттрелл, Дислокации в кристаллах, Металлургиздат, 1957.
65. D. S. Reynolds, L. C. Greene, *Bulletin Amer. Soc.* **3**, 108 (1958).
66. B. Chalmers, *Proc. Roll. Soc.* **156A**, 427 (1936).
67. G. F. Taylor, *Phys. Rev.* **23**, 655 (1924).
68. G. Wasserman, *Zeits. f. Krist.* **75**, 376 (1930).
69. E. N. Andrade, *Journ. Institut of Metals* **86**, 138 (1953).
70. S. S. Brenner, C. R. Morelock, *Acta Met.* **4** (1956).
71. R. W. Coleman, G. G. Scott, *Phys. Rev.* **107**, 1276 (1957).
72. G. G. Scott, R. V. Coleman, *Journ. Appl. Phys.* **28**, 1512 (1957).
73. R. W. de Blois, C. D. Graham, *Journ. Appl. Phys.* **29**, 528 (1958).
74. R. W. Coleman, G. G. Scott, *Journ. Appl. Phys.* **29**, 526 (1958).
75. De Blois, *Journ. Appl. Phys.* **29**, 459 (1958).
76. O. S. Lutes, *Phys. Rev.* **105**, 1451 (1957).
77. O. S. Lutes, E. Maxwell, *Phys. Rev.* **97**, 1718 (1955).
78. R. Gomer, *Journ. Chem. Phys.* **28**, 457 (1958).
79. А. И. Александров, С. Н. Журков, Явления хрупкого разрыва, ОНТИ, 1933.
80. А. В. Степанов, Изв. АН СССР, сер. физ. **17**, 271 (1953).
81. G. E. Gordon, J. W. Menter, *Nature* **182**, авг., 236 (1958).