

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

СВОЙСТВА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Э. М. Надгорный

ВВЕДЕНИЕ

Рост кристаллов в форме нитей или волокон был известен очень давно ¹. Однако изучение свойств нитевидных кристаллов, или, как их часто называют, «усов», практически не производилось до 1952 г., когда впервые были обнаружены их необычные механические свойства ². В последние годы ведется интенсивное исследование нитевидных кристаллов. Им были посвящены две международные конференции ^{3, 4} и ряд совещаний; свыше 200 научных работ излагают результаты изучения их свойств. К настоящему времени получены нитевидные кристаллы 30 элементов и более 50 соединений; непрерывно ведется работа по изучению нитевидных кристаллов новых веществ.

Такой большой интерес объясняется целым рядом свойств нитевидных кристаллов, относящихся к самым различным веществам: металлам, полупроводникам, ионным, молекулярным или органическим кристаллам. В настоящее время нитевидными кристаллами, или усами, называют только те кристаллы, которые при малых диаметрах, порядка микрон, обладают некоторыми необычными свойствами и в первую очередь большой упругой деформацией. Это сразу позволяет предположить, что в нитевидных кристаллах на практике реализуются свойства, присущие совершенной кристаллической решетке, которые до сих пор не могли быть проверены экспериментально, а лишь предсказывались теоретически. В какой мере это верно, можно сказать, только подробно изучая нитевидные кристаллы.

Наиболее характерными свойствами нитевидных кристаллов являются:

- 1) очень большая упругая деформация, доходящая до нескольких процентов;
- 2) другой вид диаграммы растяжения (изгиба) в пластической области, чем у обычных кристаллов;
- 3) ряд особенностей фазовых превращений;
- 4) меньшие скорости окисления, испарения и растворения;
- 5) высокая коэрцитивная сила (для железа), в несколько тысяч раз больше обычной.

Оптические и электрические свойства нитевидных кристаллов пока изучены гораздо меньше, поэтому можно ожидать, что будут обнаружены новые особенности этих свойств, присущие нитевидным кристаллам.

В настоящем обзоре излагаются, в основном, результаты исследований нитевидных кристаллов последних лет, опубликованные после появления обзора ⁵ в 1959 г.; иногда с целью сохранения последовательности изложе-

ния приводятся и более ранние данные. В отличие от обзора⁵, вопросы роста нитевидных кристаллов специально рассматриваться не будут, так как количество и важность имеющегося в настоящее время материала в этой области заслуживает отдельного обзора.

1. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

1. Упругая и пластическая деформации. Для изучения механических свойств нитевидных кристаллов обычно снимают диаграмму напряжение — деформация на специальных установках, позволяющих производить растяжение, изгиб или кручение нитевидных кристаллов⁶⁻¹¹. В начале диаграммы растяжения или изгиба идет большая область упругой деформации, которая превосходит максимальную упругую деформацию обычных монокристаллов в сотни раз, так что предел текучести усов приближается к нижнему пределу оценки теоретической прочности на сдвиг, равному $1/30$ модуля сдвига, и иногда даже превосходит его. В таблице приведены наибольшие упругие деформации и соответствующие напряжения нитевидных кристаллов некоторых веществ. Обычно нитевидные кристаллы любого вещества дают наибольшую упругую деформацию по крайней мере порядка 1%.

Наибольшие упругие деформации нитевидных кристаллов

Вещество	Способ получения	Способ испытания	Наибольшая упругая деформация, %	Соответствующее напряжение, кг/мм^2	Литература
1. Fe	Восстановление галоида	Растяжение	4,9	1350	
2. Cr	Выделение из твердой фазы	Изгиб	3,8	800	12
3. Cu	Восстановление галоида	Растяжение	3,8	450	13
4. Si	То же	»	3,6	680	14
5. Al_2O_3	Окисление в газовой фазе	Изгиб	3,0	1500	15
6. NaCl	Испарение через перегородку	Растяжение	2,6	100	16
7. C	В дуге высокого давления	»	2,0	2000	17

Не все исследуемые усы имеют такую высокую прочность. Существует очень значительный разброс прочности, связанный с условиями получения, структурой и диаметром кристаллов. Большие величины характерны для отдельных «уникальных» образцов, основная же масса усов имеет меньшую прочность, но также значительно превышающую прочность обычных кристаллов. Почти для всех изученных веществ имеется явная зависимость прочности нитевидных кристаллов от диаметра¹⁵.

После достижения напряжения, соответствующего пределу текучести, могут быть три возможности: или ус разрушается хрупко, или он деформируется пластично, или испытывает ползучесть.

При комнатной температуре хрупко разрушаются нитевидные кристаллы Si, Te, MoO_3 , Al_2O_3 и SiO_2 , а при пониженных температурах — Zn и Cd. Очень тонкие усы меди и особенно железа иногда разрушаются с очень малой пластической деформацией, незаметной по диаграмме, но обнаруживаемой по шейке в месте разрыва.

В усах других веществ, которые деформируются пластически, диаграмма растяжения обычно имеет вид, подобный приведенному на рис. 1. Точка 1 соответствует пределу текучести σ_1 ; затем происходит резкое падение напряжения — точка 2. Начиная с точки 2, идет пластическая деформация при напряжении σ_2 , примерно в 30—100 раз меньшем σ_1 . Напряжение течения остается постоянным, за исключением небольших скачков, не показанных на диаграмме. Пластическая деформация обычно происходит путем распространения видимых на поверхности линий скольжения — линий Людерса, а величина σ_2 соответствует напряжению, необходимому для их зарождения или распространения. Величина пластической деформации иногда доходит до 60—80%. Перед разрушением происходит небольшое упрочнение (точка 3). Таким образом, после начала пластической деформации прочность нитевидных кристаллов резко падает. Исключение в этом отношении представляют усы графита²⁷. Если при изгибе уса графита в нем появляется излом, свидетельствующий о появлении пластической деформации, ус не теряет свои прочностные свойства и будет после выпрямления по-прежнему прочным. Это объясняется очень большой анизотропией графита и особой структурой усов графита: они состоят из цилиндрических слоев, закрученных в виде сигары; ось [0001] перпендикулярна к оси уса. Локальная деформация не приводит к разрушению, а лишь вызывает «сморщивание» одного слоя.

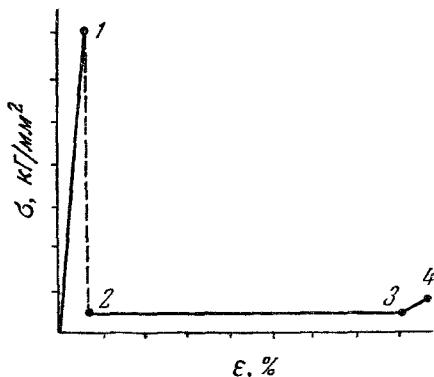


Рис 1. Типичная диаграмма растяжения нитевидного кристалла в упругой и пластической областях.

После начала пластической деформации на диаграммах растяжения меди, кроме того, иногда наблюдается более значительное попеременное возрастание и падение напряжения, связанное с задержкой течения на каких-то препятствиях¹⁸. Примеры распространения пластической деформации в нитевидных кристаллах меди и цинка показаны на рис. 2. С увеличением диаметра усов меди величина σ_2 несколько уменьшается, при этом увеличивается вероятность зарождения нескольких линий Людерса одновременно. Иногда скольжение в линиях Людерса идет в двух различных системах (рис. 2, в).

Механизм распространения пластической деформации в нитевидных кристаллах пока не совсем ясен. Бреннер¹⁸ предположил, что развитие линий Людерса в усах серебра и меди происходит путем двойного поперечного скольжения дислокаций. В то же время Чарсли²⁸ наблюдал, что в усах меди скольжение происходит или только в одной системе, или в нескольких, но в последнем случае скольжение в одной из систем идет гораздо интенсивнее, а по остальным системам происходит единичное поперечное скольжение, т. е. двойное поперечное скольжение не обязательно имеет место. Поэтому он считает, что линии Людерса распространяются за счет концентрации напряжения между участками уса, в которых прошел сдвиг, и недеформированной частью.

Прайс^{29, 30} подробно изучал пластическую деформацию при растяжении нитевидных кристаллов и пластинок цинка, оси которых лежат в плоскости базиса ($\vartheta = 90^\circ$ на рис. 2, б), а толщина меньше 0,5 мк. (Это ограничение по толщине вызвано тем, что, кроме снятия диаграммы

растяжения, производилось наблюдение движения дислокаций электронным микроскопом на просвет³¹⁾.) Направление растяжения было всегда параллельно плоскости (0001), поэтому базисное скольжение не могло происходить, а пластическая деформация развивалась или путем пирамидального скольжения с образованием линий Людерса, перпендикулярных к оси растяжения, или путем зарождения и распространения двойника. Иногда оба вида деформации происходили вместе в одном кристалле.

В первом случае пирамидальное скольжение происходило по системе $(11\bar{2}2) [\bar{1}\bar{1}23]$. Макроскопический предел текучести, соответствующий примерно 0,2% деформации для пластинок и 1% для усов, соответствует появлению в кристалле очень узкой зоны пластической деформации, шириной

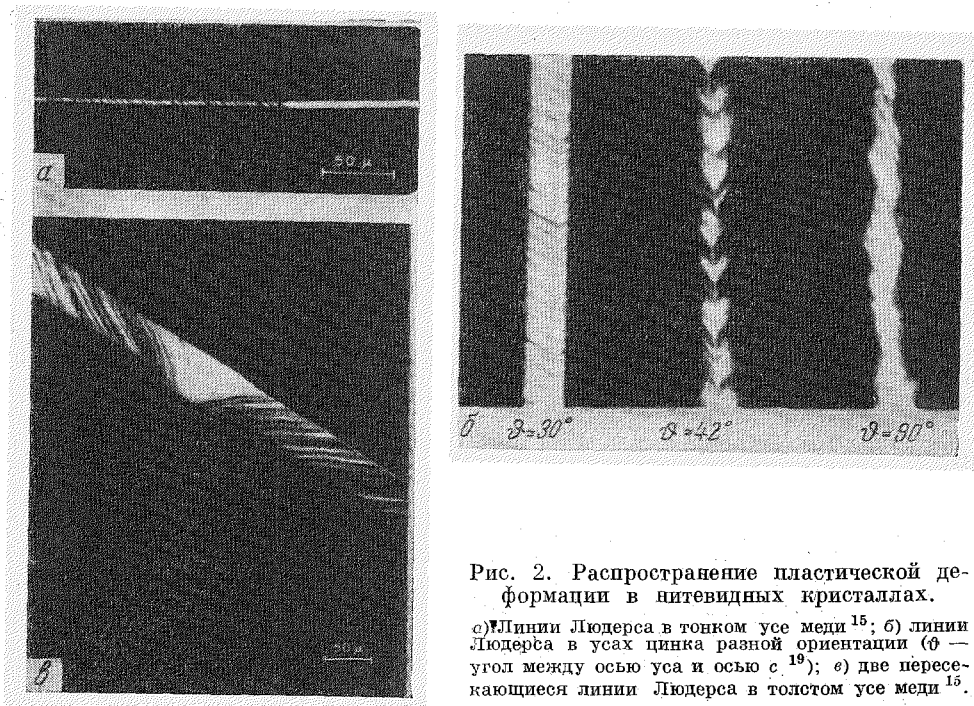


Рис. 2. Распространение пластической деформации в нитевидных кристаллах.

а) Линии Людерса в тонком усе меди¹⁵; б) линии Людерса в усах цинка разной ориентации (ϑ — угол между осью уса и осью с¹⁹); в) две пересекающиеся линии Людерса в толстом усе меди¹⁵.

в несколько микрон (рис. 3). Зона содержит следы пирамидального скольжения и дислокации трех видов. Длинные дислокации с вектором Бюргерса $1/3 \langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle$, лежащие, в основном, в плоскости базиса, легко задерживаются на препятствиях, и их движение обуславливает лишь очень незначительную часть пластической деформации. Основная деформация происходит за счет образования и движения коротких винтовых дислокаций $\langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$, идущих от верхней поверхности кристалла к нижней (рис. 3). Такие дислокации вызывают пирамидальное скольжение и иногда оставляют после себя узкие длинные петли $\langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$, возникающие от больших ступенек на этих дислокациях; эти петли затем распадаются на круглые с тем же вектором Бюргерса. Кроме того, петли с вектором Бюргерса $\langle 0001 \rangle$ могут возникать при дислокационной реакции из петель первого типа. Оба типа петель задерживают движение дислокаций. При дальнейшей деформации плотность петель растет, пока все дислокации не затормозятся, и дальнейший сдвиг будет происходить у края деформированной зоны, где петель мало. Это вызовет расширение зоны деформации по кристаллу, что соответствует появлению на поверхности новых линий Людерса.

Если кристалл разгрузить и выдержать около часа при комнатной температуре, повторное течение начнется при том же напряжении течения, что и раньше, но новые линии скольжения появятся внутри деформированной зоны. Это объясняется тем, что при комнатной температуре петли уменьшаются в диаметре путем переползания (так как они являются призматическими) и исчезают примерно за час. (Судя по энергии активации этого процесса, происходит диффузия вакансий между петлями и поверхностью кристалла.) Следовательно, движущиеся дислокации не встречают препятствий, и возможна дальнейшая деформация, пока не появится достаточное количество петель для торможения дислокаций. Это и приводит к появлению новых следов скольжения в деформированной зоне.

Второй вид деформации, двойникование, в кристаллах этой ориентации встречается чаще, при этом двойникование происходит в плоскости $(10\bar{1}2)$ в направлении $[10\bar{1}1]$. Типичная диаграмма растяжения таких кристаллов приведена на рис. 4. Точка 1 соответствует зарождению узкого клиновидного двойника на одной из боковых граней (рис. 5) при критическом

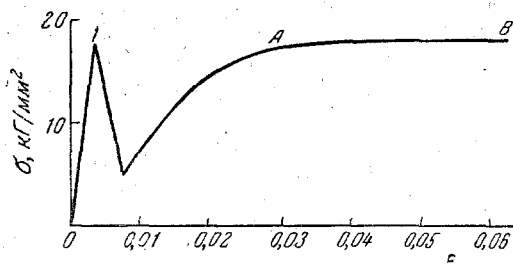


Рис. 4. Диаграмма растяжения тонкой пластинки цинка, которая деформируется двойникованием.

Ось пластинки лежит в плоскости базиса. Точка 1 соответствует зарождению двойника, область АВ — распространению двойниковой прослойки по длине пластинки. Напряжение в этой области обычно заметно меньше напряжения зарождения двойника ²⁹.

20 кГ/мм² и обычно меньшем напряжения зарождения. (На рис. 4 напряжение распространения двойника почти равно напряжению зарождения.)

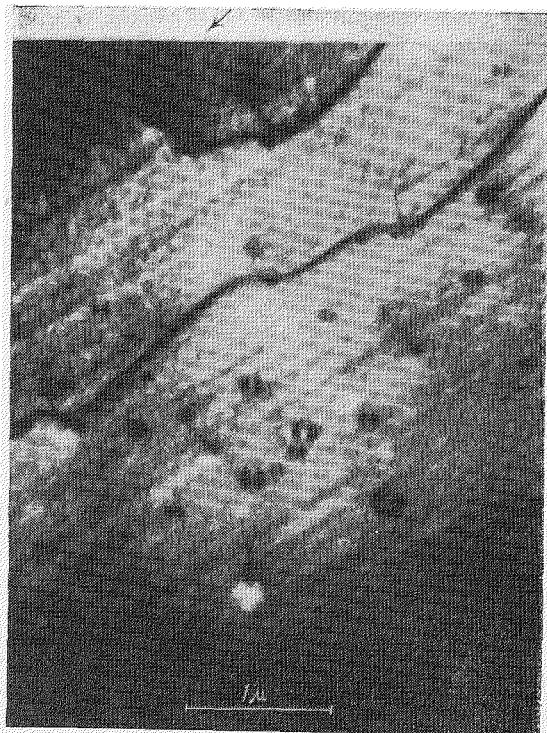


Рис. 3. Узкая зона деформации сразу же после ее образования в нитевидном кристалле цинка, наблюдаемая в электронный микроскоп.

Границы зоны отмечены стрелками. Внутри зоны видны пирамидальные следы скольжения и дислокации ²⁹.

напряжении сдвига, неодинаковом для различных кристаллов и изменяющемся от 10 кГ/мм² для больших пластинок до 60 кГ/мм² для усов. Двойник всегда возникает в месте повышенной концентрации напряжения. После этого двойник распространяется через кристалл при пониженном напряжении (рис. 4). Когда двойник достигает противоположной стороны кристалла, двойниковые границы начинают двигаться в противоположных направлениях по длине кристалла при почти постоянном напряжении, изменяющемся для разных образцов в пределах от 2 до

Процесс распространения двойника происходит за счет появления и движения двойникоующих дислокаций. Скорость распространения полностью определяется скоростью деформации. Иногда удавалось весь кристалл перевести в двойниковую ориентацию до разрушения. Однако чаще разрушение происходило раньше, либо после образования трещины в двойнике, либо после заметного базисного скольжения с появлением большого числа дислокаций в плоскости скольжения (что возможно из-за переориентации кристалла), приводящего к сдвигу одной части кристалла относительно другой. Рассмотрение условий появления концентрации напряжений

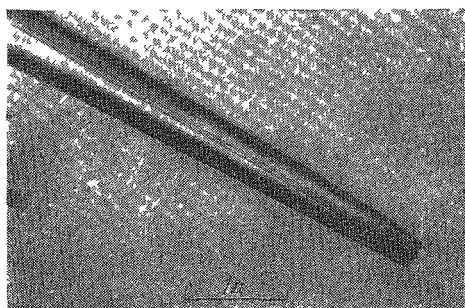
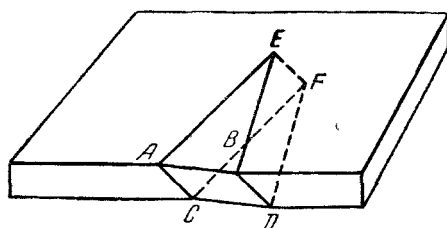


Рис. 5. Схема двойника, зародившегося в пластинке цинка, и вид его вершины в электронный микроскоп.

Пластинка занимает все поле зрения³⁰

и зарождения двойника показывает, что, хотя критическое напряжение сдвига для двойникоования, определяемое экспериментально по приложенной нагрузке, поперечному сечению и ориентации, различно для каждого испытанного кристалла, критическое напряжение сдвига для двойникоования, рассчитанное с учетом концентрационного действия поверхностного дефекта в области зарождения двойника, во всех случаях одного порядка, в среднем около 50 кг/мм^2 . Эта величина хорошо согласуется с теорией Орована³² однородного зарождения двойниковой ламели. Следовательно, не только скольжение, но и двойникоование в нитевидных кристаллах начинается при напряжениях, близких к теоретическим.

2. Ползучесть и усталость нитевидных кристаллов. Исследований ползучести нитевидных кристаллов не много. Наблюдалась ползучесть усов кремния^{7, 10}, цинка¹⁹ и железа^{10, 15}.

Ползучесть в области комнатных температур, если напряжение ползучести еще не превосходило предела текучести σ_L , обычно не наблюдается. В усах цинка Кабрера и Прайс¹⁹ иногда обнаруживали ползучесть в упругой области, которая начиналась после деформации около 1%, но до начала течения уса. Начальная скорость ползучести увеличивалась с приложенным напряжением и была порядка 10^{-3} в час при напряжении около 10 кг/мм^2 . За несколько часов она падала до нуля. После снятия напряжения ползучесть не восстанавливалась и была полностью необратима. Предел текучести усов цинка после прекращения ползучести увеличивался иногда в два раза. В то же время в некоторых усах ползучесть не наблюдалась даже при длительной выдержке под напряжением. Как выяснилось²⁰, такая микроползучесть в упругой области объясняется наличием дислокаций в этих усах. Под действием приложенного напряжения эти дислокации начинают двигаться, давая наблюдаемую ползучесть. После выхода их из кристалла или достижения более устойчивого положения ползучесть прекращается, и тогда требуется более высокое напряжение, чтобы началось пластическое течение в этом нитевидном кристалле. Такие дислокации могли появиться при росте или, что более вероятно, от неосторожного обращения. Если же в исходном кристалле не было

дислокаций, он мог оставаться несколько часов под нагрузкой без появления ползучести.

При 800°C в усах кремния происходила ползучесть при напряжении около $\frac{2}{3}\sigma_1$ ⁷. Скорость ползучести увеличивалась со временем, достигая наибольшей величины примерно за минуту, а затем уменьшалась до нуля за несколько минут. Общий характер ползучести подобен наблюдаемому в цинке¹⁹, и можно предположить, что он обусловлен той же причиной.

После достижения предела текучести в нитевидных кристаллах железа, если не произошло разрушения, дальнейшая пластическая деформация происходит путем ползучести. Так как на усах железа диаметром меньше 6 мк деформация очень локализована и трудно получить пластическую деформацию без разрушения уса, для исследования ползучести использовались нитевидные кристаллы больших диаметров¹⁵. Кривые ползучести определялись при постоянной нагрузке; измерялась пластическая деформация как функция времени. Кривые ползучести разных усов несколько отличались друг от друга, но обычно имелись три области, как и у обычных кристаллов: область уменьшающейся скорости ползучести, область постоянной скорости и область ускоренной ползучести. На рис. 6 показана кривая ползучести уса железа диаметром 14 мк под напряжением ползучести 13 кг/мм^2 . В линейной области скорость ползучести $\dot{\epsilon}$ экспоненциально зависит от напряжения ползучести σ . При ползучести происходит распространение полос Людерса от места зарождения первого локализованного сдвига (рис. 7, а и б), а также образование сдвигов-ламелей в отдельных областях (рис. 7, в). Сдвиг происходит в нескольких системах скольжения.

Айснер¹⁰ обнаружил ползучесть в усах кремния и железа при испытании их на кручение. На рис. 8 показана кривая гистерезиса, появляющегося в усах железа после закручивания выше упругой области AA'. Скорость ползучести усов кремния при комнатной температуре была порядка 0,01% в час, а усов железа значительно выше — около 0,2% в час (в точке С). В то же время в тонких усах кремния (диаметром меньше 3 мк) никакой пластической деформации не наблюдалось. На основании формы полученной зависимости момента кручения от деформации кручения автор делает вывод, что в изученных нитевидных кристаллах имеются дислокации, которые могут двигаться даже при комнатных температурах, причем в усах кремния они двигаются лишь в наружном слое далеко от оси кристалла. Эти выводы находятся в противоречии с данными, полученными ранее на усах кремния⁷, где не было обнаружено движения дислокаций при комнатных температурах. Бреннер⁹, также изучавший кручение усов меди и железа, предполагает, что форма кривой деформации обусловлена не ползучестью, а влиянием оксидной пленки, имеющейся на поверхности кристаллов.

Кроме большой статической прочности, нитевидные кристаллы обладают и высокой усталостной прочностью. Айснер²⁵ изучал консольный

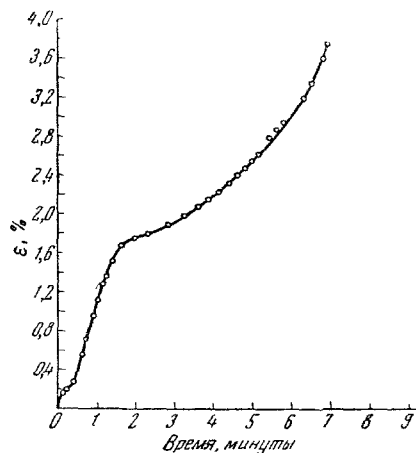


Рис. 6. Ползучесть нитевидного кристалла железа диаметром 14 мк при напряжении $\sigma = 13\text{ кг/мм}^2$ после пластической деформации при 38 кг/мм^2 . Скорость ползучести в линейной области зависит от напряжения экспоненциально $\dot{\epsilon} = 10^{-7} \exp(0,56\sigma)$ ¹⁵

односторонний циклический изгиб усов меди диаметром меньше 3 $\mu\text{к}$. Усталостные испытания начинались с изгиба от 0 до 1% деформации

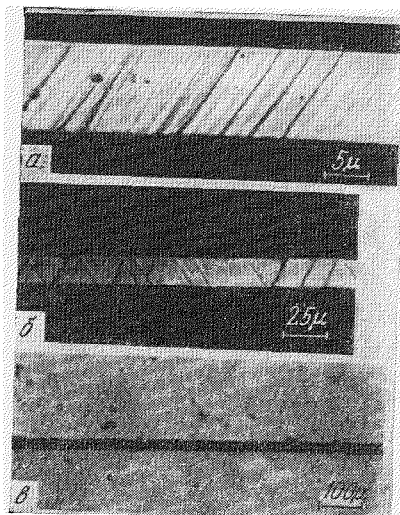


Рис. 7. Распространение пластической деформации в игловидном кристалле железа при ползучести.

- а) Пластическая деформация $< 0,5\%$;
 б) пластическая деформация $\approx 4,0\%$;
 в) пластическая деформация $\approx 10,0\%$ (проходящий свет) 15.

затем, если в усе не происходило пластического течения (т. е. не появлялся излом), деформация ступенчато увеличивалась, причем каждое новое увеличение равнялось 0,3%, с выдержкой 10^6 колебаний на каждой ступени. Такое прерывистое нагружение производилось из-за разброса значений предела текучести усов. Оказалось, что некоторые усы остаются упругими при изгибе до статической деформации 4%, что соответствует напряжению 470 $\text{кг}/\text{мм}^2$ для уса с осью вдоль [110]. Излом происходил после большого числа циклов при данной деформации (до 10^6). Если усы испытывались статически и выдерживались под нагрузкой в течение времени, превышающего общее время колебаний при усталостных испытаниях, излом вообще не появлялся, если только он не происходил сразу после нагружения. Это означает, что динамическая прочность меньше статической, т. е. процессы, идущие при усталостных испытаниях, вызывают пластическую деформацию усов.

Одинг и Копьев²⁶ изучали усталость игловидных кристаллов меди и железа диаметром от 3 до 12 $\mu\text{к}$. Испытывались две группы усов, с высоким ($> 1\%$) и низким ($\leq 0,1\%$) пределами текучести, определяемыми по

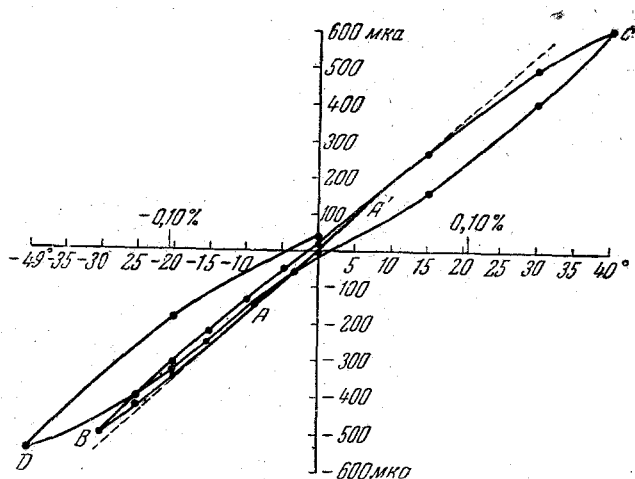


Рис. 8. Диаграмма кручения уса железа прямоугольного сечения со стороной 6,1 $\mu\text{к}$.

По оси ординат отложен ток в отклоняющих катушках, вызывающий кручение и пропорциональный крутящему моменту; по оси абсцисс—угол закручивания, пропорциональный деформации. Область AA' упругая, затем начинается пластическая деформация 10.

статическому изгибу. Усы испытывали знакопеременную нагрузку вплоть до 0,8% упругой деформации. Усы первой группы (прочные) выдер-

живали более 10^7 циклов при напряжении порядка $60\text{--}120 \text{ кг/мм}^2$ без появления излома; усы второй группы давали усталостную кривую с пределом усталости по деформации около $0,17\%$.

3. Влияние температуры и примесей. Влияние температуры на механические свойства нитевидных кристаллов изучалось в ряде работ. Наиболее подробно исследованы усы кремния ⁷ диаметром от 16 до 28 мк путем изгиба при различных температурах, от комнатной до 1000°C . При комнатной температуре они разрушались хрупко со средним напряжением около 200 кг/мм^2 ; при повышении температуры выше 500°C происходила пластическая деформация, при этом напряжение предела текучести падало, доходя до 50 кг/мм^2 при 800°C . Авторы делают вывод, что высокая прочность усов кремния при комнатной температуре не является основанием для того, чтобы считать их совершенными, или бездислокационными. Это подтверждалось прямыми опытами: введением дислокаций в нитевидный кристалл кремния (для чего он пластически деформировался при повышенной температуре) и испытанием его при комнатной температуре; прочность такого кристалла после введения дислокаций не менялась. Кроме того, стержни таких же размеров, как и усы, но полученные постепенным стравливанием из большого кристалла обнаружали почти такую же высокую прочность. Следовательно, усы прочнее обычных кристаллов из-за своих меньших размеров, уменьшающих число и эффективность каких-то дефектов, вызывающих концентрацию напряжения. Дислокации же не играют никакой роли, даже если они и есть, из-за того, что они запираются примесями кислорода и бора. Однако распространять выводы авторов, сделанные для кремния, на усы других веществ нельзя из-за особой природы таких кристаллов, как кремний. В частности, силы Пайерлса — Набарро в кремнии, вероятно, значительно больше, чем в обычных металлах. Кроме того, сравнение предела текучести усов и стержней показывает, что в тех случаях, когда дислокации играют роль в пластической деформации и могут двигаться, т. е. при повышенных температурах, поведение этих двух видов кристаллов далеко не одинаково и что стержни вовсе не обладают такой высокой прочностью, как усы. Например, при 800°C усы имеют предел текучести, равный 50 кг/мм^2 , а стержни — такой же, как и обычные кристаллы кремния, т. е. около 10 кг/мм^2 . (Надо отметить, что, может быть, разница между стержнями и усами кремния обнаружится при переходе в область меньших диаметров, где, как указал Гордон ¹⁴, получена значительно бóльшая прочность усов кремния при комнатной температуре, доходящая до 680 кг/мм^2 .)

Предварительные данные Бреннера ¹⁵ для усов меди и железа показывают, что некоторые из них могут выдерживать значительную упругую деформацию изгиба долгое время при повышенных температурах, вплоть до 900°C . Это означает, что даже при таких температурах ползучесть ничтожно мала. В то же время другие усы быстро деформировались пластично при температурах выше 350°C . Чем выше температура, тем меньше было время до пластической деформации. Существенное влияние оказывала среда. Если нагрев вели в вакууме от 10^{-5} до 10^{-6} тор , излом происходил реже, чем при нагреве в кварцевой трубке в присутствии водорода. Делались также испытания усов железа на растяжение в потоке водорода до температуры 450°C . (При этом образовывалась окисная пленка, дающая интерференционные цвета, но не влияющая на прочность при комнатной температуре.) Усы сначала деформировали при комнатной температуре примерно до 1% деформации, чтобы определить их прочность, а затем вновь деформировали при повышенной температуре. Оказалось, что бóльшая часть усов разрушалась при гораздо меньших напряжениях, чем при комнатной температуре, еще при 150°C . Разрушение происходило

в узкой локализованной области испытываемого уса. Оставшиеся половинки теперь выдерживали гораздо большую температуру до разрушения. Все это показывает, вероятно, что при повышенных температурах имеется разброс прочностных свойств для разных усов, аналогичный существующему при комнатной температуре и обусловленный дефектами, вызывающими разрушение.

Прочность усов сапфира Al_2O_3 , испытанных на растяжение в области температур от комнатной до 2000°C , изучалась в зависимости от времени и среды ²¹. Средняя прочность за короткое время, около 1 сек, уменьшалась почти линейно с температурой от 630 кг/мм^2 при 25°C до 105 кг/мм^2 при 1965°C . (Наибольшая прочность усов сапфира при комнатной температуре ¹⁵ равна 1500 кг/мм^2 .) При статических нагрузках прочность зави-

села от времени, уменьшаясь приблизительно на 10% на каждый порядок времени. За исключением самых высоких температур, разрушение происходило хрупко. Время до разрушения не зависит от атмосферы кислорода и водорода, так что временная зависимость не связана с окружающей средой. Такая резкая температурно-временная прочность усов сапфира не может быть объяснена на основании теории Гриффитса роста трещин разрушения.

В усах кремния ⁷, деформированных при высокой температуре до начала течения, иногда наблюдалось частичное восстановление предела текучести после старения в течение двух часов при 800°C . Наибольшее напряжение текучести после такого восстановления было около половины первоначального предела текучести. Отсюда авторы

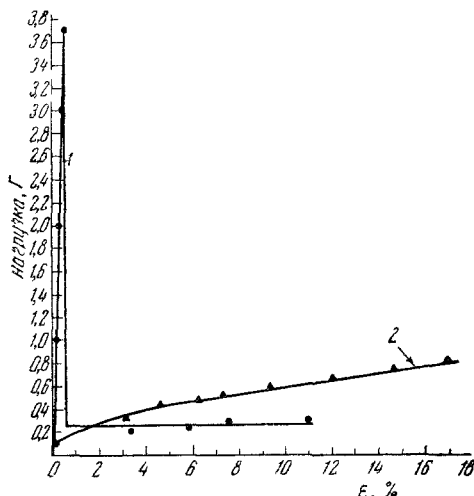


Рис. 9. Влияние отжига пластически деформированного нитевидного кристалла меди. 1 — Начальная диаграмма растяжки; 2 — после отжига в течение 1 час при 670°C пластически деформированного кристалла ¹⁵.

делают вывод о влиянии примеси на пластическую деформацию нитевидных кристаллов кремния. В усах других веществ никакого восстановления предела текучести не обнаружено ^{15, 19}. На рис. 9 показаны диаграммы растяжения нитевидного кристалла меди до и после отжига. Видимое восстановление отсутствует.

При низких температурах испытывались лишь нитевидные кристаллы железа, цинка и кадмия. В усах железа, испытанных при 77°K , Коулмен ²² обнаружил тонкие прямые линии сдвига по плоскостям $\{110\}$, двойникование по плоскостям $\{112\}$ и хрупкий излом по плоскостям $\{100\}$. Травлением можно обнаружить дислокации, появляющиеся после деформации не только при комнатной температуре, но и при 77°K . Имеются также предварительные данные ²³ по деформации усов железа от комнатной температуры до 20°K кручением. Оказалось, что критическое напряжение сдвига довольно сильно зависит от температуры.

Усы цинка и кадмия, пластичные при комнатной температуре, разрушаются хрупко при низких температурах (цинк ниже 160°K и кадмий ниже 20°K) по плоскости базиса ²⁴. При этом напряжение разрушения почти в два раза больше предела текучести при комнатной температуре, т. е. обнаруживается очень сильная температурная зависимость прочности.

При определенных температурах в нитевидных кристаллах сернистого цинка, железа, кобальта и титана наблюдались фазовые превращения. В усах сернистого цинка ³³ температура перехода повышалась на 350°C ; в то же время в усах железа и кобальта ¹⁵ температура перехода соответственно равна 910 и 410°C , т. е. такая же, как у обычных кристаллов. В усах железа имел место перегрев α -фазы не более $10\text{--}20^{\circ}\text{C}$. Если в процессе нагрева в усы попадал кремний (из кварцевой трубки, в которой велся нагрев), температура перехода повышалась на 200°C .

Превращение железа сопровождается пластической деформацией нитевидных кристаллов, на некоторых из них появляется множество изломов (рис. 10). Поверхность других усов большего диаметра, до этого гладкая, после превращения становится рельефной, а ус превращается в поликристалл, на котором после селективного ¹³ или термического ³⁴ травления видны границы зерен, мозаичная и дендритная структуры. Только самые тонкие усы железа, диаметром около $0,1\text{ мк}$, не испытывали деформации при фазовом превращении ¹⁵. Однако оказалось, что можно вырастить усы железа путем осаждения из пара железа при

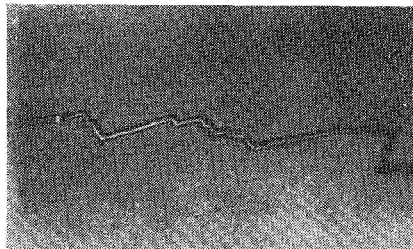


Рис. 10. Деформация нитевидного кристалла железа после фазового превращения ¹⁵.

температуре свыше 950°C , которые остаются прямыми после охлаждения. Предполагают, что такие усы растут в низкотемпературной объемноцентрированной кубической структуре.

Усы кобальта, полученные восстановлением водородом бромида кобальта при температурах выше температуры превращения, обычно содержат при комнатной температуре две фазы ¹⁵, хотя встречаются усы, имеющие и чисто гексагональную структуру. Усы остаются прямыми и недеформированными. Присутствие двух фаз не влияет на прочность; упругая деформация таких двухфазных усов кобальта достигала 1% .

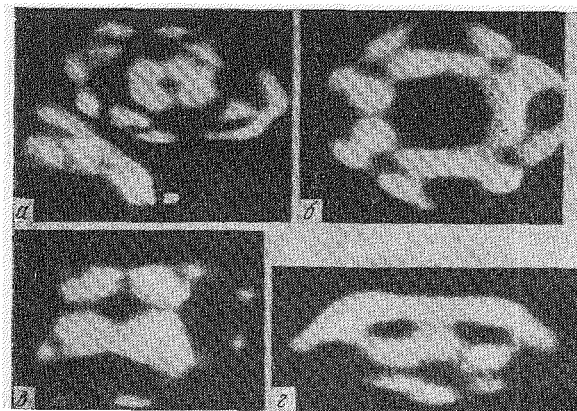


Рис. 11. Автоэмиссионные картины нитевидных кристаллов железа и титана, полученные в электронном проекторе при 300°K .

а) Ус Fe, о. ц. к., ось вдоль $[100]$; б) ус Fe, г. ц. к., ось вдоль $[100]$; в) ус Ti, гекс., ось вдоль $[1000]$; г) ус Ti, о. ц. к., ось вдоль $[110]$ ³⁵.

При изучении автоэмиссии очень тонких нитевидных кристаллов различных веществ (диаметром $50\text{--}200\text{ \AA}$), выращенных непосредственно в электронном проекторе, Мелмед и Гомер ³⁵ обнаружили, что усы железа и титана существуют при комнатной температуре как в высокотемпературной фазе (г. ц. к. для железа и о. ц. к. для титана), так и в обычной низкотемпературной фазе (о. ц. к. для железа и гексагональная для титана). На рис. 11 показаны картины автоэмиссии усов железа и титана, находящихся в этих фазах при 300°K , полученные в электронном

проекторе. При нагреве выше точки превращения низкотемпературная фаза переходит в высокотемпературную. Необычное существование при низких температурах высокотемпературных фаз объясняется, вероятно, влиянием поверхностной энергии, так как отношение поверхности к объему в таких тонких усах очень велико. Такие усы могут иметь и другие особенности, кроме отмеченных в работе ³⁵, по сравнению не только с обычными кристаллами, но и с обычными усами диаметром порядка 1 мк.

Как отмечалось выше, в работе ⁷ делается вывод о существенном влиянии примесей на механические свойства нитевидных кристаллов кремния. Действительно, данные спектрального анализа и характер проводимости этих усов свидетельствуют о наличии примесей бора и кислорода. Чистота нитевидных кристаллов других веществ обычно также не является особенно высокой. Например, по данным Бреннера ¹⁵, в усах меди, выращенных восстановлением йодида меди, содержится около 0,003% серебра, а в усах железа, выращенных восстановлением бромида железа, — около 0,01% меди. Измерение остаточного сопротивления дает примерно такое же количество примесей в усах цинка и кадмия, выращенных осаждением из пара. Если использовать более чистые исходные вещества, можно вырастить усы с меньшим содержанием примеси. Уменьшение количества серебра в усах меди ниже 10^{-4} % не изменило их прочности.

Делались также опыты по введению в медные усы серебра ¹⁵. Использовались два метода: нагрев в парах серебра в вакууме при 750° С и добавление галоида серебра в исходный йодид меди, из которого происходит рост усов. В двух усах после введения первым методом около 1 атомн. % серебра не было обнаружено изменения прочности. Средняя прочность выращенных вторым методом десяти усов, которые содержали несколько процентов серебра, что примерно соответствовало пределу растворимости серебра в меди, оказалась равной $\frac{1}{3}$ прочности усов без примеси. Кроме прочности, в этих усах изменилась и форма поперечного сечения: она стала круглой вместо обычной многоугольной. Следовательно, растворимые примеси в усах меди не влияют на их прочность, но примеси, присутствующие при росте, могут заметно уменьшать ее.

В работе ⁷⁹ указывается, что из смеси хлоридов меди и железа при восстановлении их водородом удалось получить прочные усы большого диаметра, примерно до 1 мм. Эти усы имели необычную структуру: центральная часть состояла из одного металла, а внешняя оболочка представляла собой плотную механическую смесь из очень мелких частиц обоих металлов. Высокая прочность таких усов может быть обусловлена этими «выделениями», играющими роль препятствий для движения дислокаций.

Влияние примесей, вводимых для изменения процессов роста усов хлористого натрия и калия, отмечают также Эванс, Марш и Гордон (см. ³).

Таким образом, примеси могут иногда влиять на прочность нитевидных кристаллов, уменьшая или даже увеличивая ее, однако высокая прочность, присущая нитевидным кристаллам, определяется, безусловно, не примесями.

II. МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Магнитные свойства нитевидных кристаллов изучены значительно лучше, чем электрические. Хорошая боковая поверхность и простота огранки нитевидных кристаллов делают их идеальным объектом для изучения простой доменной структуры и кинетики движения стенок доменов, а это позволяет получить не только новые сведения о магнитных свойствах усов, но также и данные о состоянии их поверхности. К усам можно очень

просто применить порошковую коллоидальную технику. Развита также целый ряд и других магнитных методик. В качестве материала обычно используют нитевидные кристаллы железа и кобальта.

Идеальный монокристалл железа, намагниченный вдоль направления $[100]$, должен оставаться намагниченным до тех пор, пока магнитное поле, действующее в противоположном направлении, не достигнет величины теоретической коэрцитивной силы, равной при 25°C примерно 560 э ³⁶. В действительности образцы чистого железа имеют коэрцитивную силу, обычно лежащую в пределах от 0,01 до 1 э. Это расхождение объясняется неоднородным зарождением доменов около различных дефектов на поверхности образца, где локальные магнитные поля превосходят по величине приложенное поле. Для однородного зарождения стенки домена требуется большая величина магнитного поля, но после того, как стенка образовалась, ее движение происходит при очень низком приложенном поле, меньшем 0,008 э.

Изучение движения стенок доменов в усах железа показало³⁷, что, если исключить основание, на котором рос ус, где существуют большие искажения, можно попытаться получить на отдельных усах коэрцитивную силу,

близкую к предсказываемой теоретически. Это подтвердилось при измерении коэрцитивной силы на усах железа различного совершенства и разного диаметра. Оказалось, что магнитное поле, необходимое для перемагничивания данного участка нитевидного кристалла, зависит от диаметра и меняется по длине кристалла (рис. 12). С помощью коллоидальной техники можно обнаружить различные дефекты, понижающие коэрцитивную силу. На рис. 13 и 14 показано зарождение доменов около поверхности дефектов, возникающих при росте (рис. 13) или введенных искусственно (рис. 14). Большинство минимумов на кривой рис. 12 связано именно с поверхностными дефектами.

Чем толще нитевидный кристалл, тем меньше коэрцитивная сила, и в самых толстых усах она не отличается от коэрцитивной силы обычного кристалла. В тонких усах она иногда очень велика и доходит до 480 э, что всего на 15% ниже теоретической величины. Несколько меньшие величины наблюдались значительно чаще, например, величина 300 э получалась в 50 образцах (рис. 15).

Из-за очень высокой коэрцитивной силы скорость движения магнитных стенок доменов вдоль оси усов может достигать 50 км/сек ³⁷, в то время как в обычных образцах не удавалось получить скорость, большую $0,5 \text{ км/сек}$, из-за зарождения доменов на дефектах. Кривая зависимости скорости движения стенки домена от приложенного магнитного поля имеет ряд особенностей (изменение наклона, разрывы), которые пока не объяснены.

Родбелл^{38,39} изучал ферромагнитный резонанс в усах железа с ориентацией $[100]$ в температурном диапазоне от -196 до 850°C при частоте

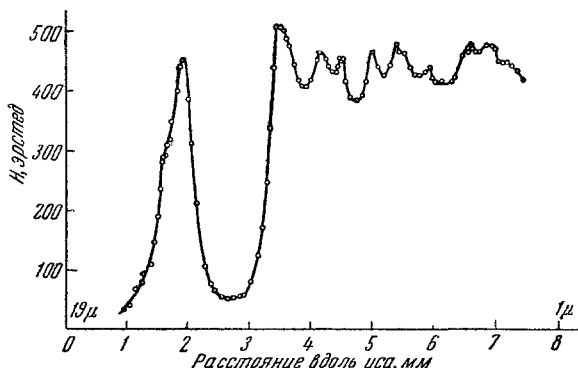


Рис. 12. Изменение приложенного магнитного поля, вызывающего обратное намагничивание, вдоль длины нитевидного кристалла железа длиной 8,4 мм, с диаметром основания 19 мкм и вершины — 1 мкм³⁸.

9000 Мгц. Он обнаружил две резонансные моды и температурную зависимость ширины резонансных линий этих мод. Оказалось, что усы имеют резонансную линию, по крайней мере на порядок более узкую, чем наблюдалось до этого в обычных кристаллах железа. Так как дефекты могут вызывать разупорядочение системы спинов, что приводит к уширению

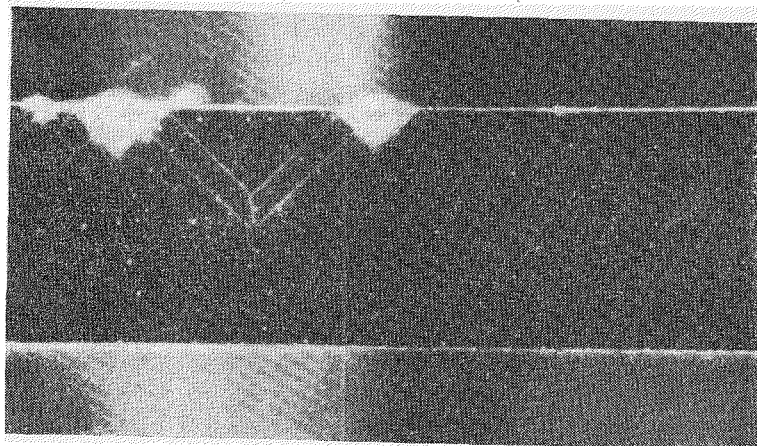


Рис. 13. Зарождение стенок доменов около поверхностного дефекта, возникшего в процессе роста ¹⁵.

линии, а при использованной частоте магнитное поле проникает в кристалл на глубину около 1000 Å, ширина резонансной линии также определяется совершенством поверхности кристалла.

Структура доменов, образующихся на усах, очень проста и большей частью соответствует современной теории магнетизма. На рис. 16 показаны

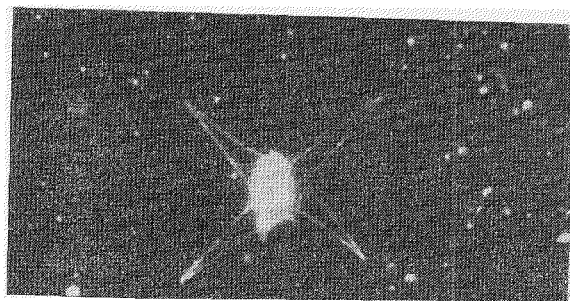


Рис. 14. Зарождение стенок доменов около искусственно введенного дефекта ¹⁵.

домены в усах железа и их движение под действием поля ⁴⁰. Изучение доменов на усах кобальта проводилось Кашером, Гемперле и Хауптманом ⁴¹. Доменная структура усов кобальта отличается от доменной структуры на больших образцах. Зависимость ширины доменов от диаметра нитевидных кристаллов не соответствует теоретическому закону $1/2$, предсказанному Ландау и Лифшицем и Киттелем, а следует закону $2/3$.

Кроме коллоидальной техники, для наблюдения доменной структуры усов железа использовался также продольный магнитооптический эффект Керра ^{42, 43}. Оказалось, что доменная структура продолжает сохраняться даже при таких высоких магнитных полях (до 6000 э), когда, как считалось до сих пор, кристалл насыщен. При полях свыше 2000 э эти сохранившиеся у вершины уса домены намагничивались перпендикулярно к оси уса во всех гранях. С увеличением поля ширина доменов уменьшается. Авторы делают вывод, что эти результаты объясняются высокой локализацией магнитного поля около острых углов и ребер у вершины уса.

Таким образом, закономерности магнитных свойств в усах очень похожи на характер изменения механических свойств, в частности разброс величины коэрцитивной силы и зависимость ее от диаметра и места уса. Вместе с тем магнитные свойства имеют меньший разброс, чем прочность, меньше зависят от диаметра кристалла и больше соответствуют теоретически ожидаемым величинам, чем механические свойства. Вероятно, в основном это связано с тем, что эффективный размер дефекта для магнитных свойств равен примерно 1000 \AA , а для механических свойств — значительно меньше. Ясно, что такие небольшие дефекты будут встречаться гораздо чаще; кроме того, усы, содержащие большие дефекты, легко отобрать по оптическому несовершенству поверхности исследуемых нитевидных кристаллов.

Недавно было экспериментально обнаружено ^{44, 45} предсказываемое квантовой механикой смещение полос, появляющихся при интерференции электронов, за счет магнитного потока, проходящего в намагниченном нитевидном кристалле железа. Если вершина кристалла имеет конусообразную форму, это вызовет изменение магнитного потока по длине уса, что приведет к наклону полос. Например, для уса железа диаметром 1 мк , имеющего сужение вершины порядка 10^{-3} , наклон полос будет равен примерно 10° . Следовательно, по изменению интерференционной картины вдоль длины уса можно судить как о геометрической форме уса, так и о магнитных потоках в очень малых областях. Развитие этого метода должно дать новые подробности о поверхности нитевидных кристаллов.

В нитевидных кристаллах меди удалось обнаружить эффект де-Гааса—ван-Альфена ⁴⁶, заключающийся в осцилляциях диамагнитной восприимчивости с изменением магнитного поля. Ранее этот эффект в одновалентных металлах не наблюдался. Он существовал только в усах одной ориентации, с осью вдоль направления $[111]$.

Электрические свойства нитевидных кристаллов, за исключением электрического сопротивления, не изучены. Сопротивление при комнатной температуре и при гелиевых температурах измерено в усах цинка, кадмия, серебра ⁴⁷, меди ^{47, 48} и железа ¹⁵, однако результаты носят предварительный характер. В усах меди, серебра, железа и цинка ⁴⁹ изучалось влияние большой упругой деформации (до 2%) на электрическое сопротивление. Сопротивление зависело линейно от деформации, хотя имелись и небольшие эффекты второго

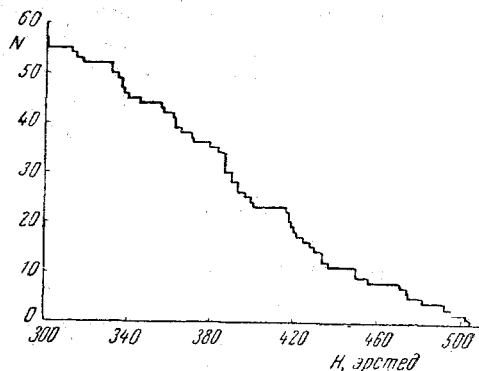


Рис. 15. Число испытанных усов железа, содержащих участки, где перемагничивание происходит при магнитных полях, больших указанного ³⁶.

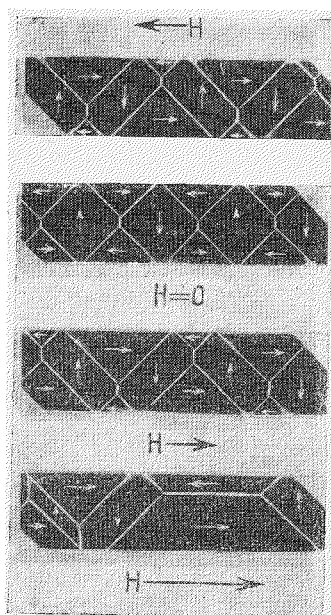


Рис. 16. Изменение доменной структуры в усах железа под действием магнитного поля ⁴⁰.

порядка. Электропроводность нитевидных кристаллов теллура при комнатной температуре оказалась выше, чем у кристаллов теллура большего диаметра (от 0,1 до 0,01 мм). Кроме того, у нитевидных кристаллов теллура наблюдалась более широкая область температур, где происходит переход от примесной проводимости к собственной проводимости⁹⁵.

III. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

1. Поверхностные свойства. Боковая поверхность нитевидных кристаллов, согласно существующим теориям роста, не должна содержать таких мест, которые могли бы служить зародышами роста (т. е. ступенек, выходов дислокаций и т. п.), иначе вместо усов будут расти

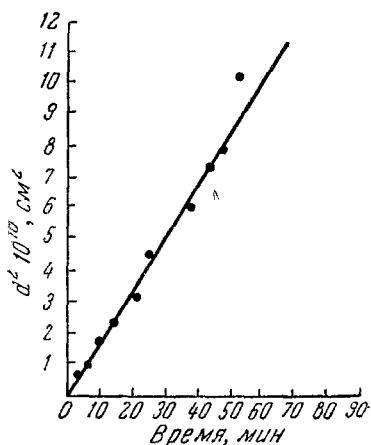


Рис. 17. Скорость окисления нитевидных кристаллов железа при 500° С¹⁵.

обычные трехмерные кристаллы. Это означает, вообще говоря, что поверхность усов более совершенна, чем поверхность обычных кристаллов. Наблюдение усов в микроскоп показывает, насколько гладкой является их поверхность. Если бы при испытании обычных кристаллов мы пытались так же контролировать их поверхность, как это делается с усами, вероятно, ни один кристалл не подошел бы, так как поверхность оказалась бы плохой. Гибкость усов и бережное обращение с ними из-за малых размеров способствуют тому, что после того, как они выращены, их поверхность остается совершенной. Все это, с одной стороны, влияет на прочностные свойства усов, а с другой — должно отражаться и на собственно поверхностных свойствах.

Оказалось, что скорости растворения, окисления и испарения усов значительно ниже, чем у обычных кристаллов. Грин

и Вольф нашли⁵⁰, что усы меди и серебра, полученные водородным восстановлением галогенидов, растворяются 40% азотной кислотой значительно слабее, чем сплошной металл. Растворение идет с вершины нитевидного кристалла. Если же ус деформировать изгибом в кислоте, начинается быстрое растворение у места изгиба, заканчивающееся разрушением в этом месте.

Окисление усов железа¹⁵ производилось нагреванием их до 500° С в потоке кислорода. На рис. 17 показана скорость окисления одного такого уса (зависимость квадрата толщины окисленного слоя d от времени). Такая скорость окисления в 50 раз меньше, чем скорость окисления очень чистого поликристаллического железа. При этом оказалось, что окисление часто идет особенно интенсивно в каких-то отдельных местах, вероятно, около дефектов (рис. 18, б).

Испарение нитевидных кристаллов также происходит значительно медленнее. Например, усы гидрохинона, который обычно сублимирует при комнатной температуре, хранились несколько месяцев на воздухе без изменений⁵¹. Отмечается пониженная скорость испарения усов металлического меди⁵². Ус меди диаметром около 7 мк, нагретый до 1000° С, за 30 минут не изменил заметно своего диаметра¹⁵, хотя, судя по давлению пара, он должен был уменьшиться на 3 мк; медная проволока, нагреваемая вместе с усом, испарялась значительно быстрее.

Очень интересно поведение усов при электроосаждении⁵³. Тонкие усы меди диаметром меньше 10 μ погружались в электролит и присоединялись к катоду, как это делается всегда при электропокрытии. Осаждение меди на усах не происходило до тех пор, пока перенапряжение не достигало 100 μ в, а на толстых усах и на проволоке меди осаждение начиналось уже при перенапряжении около 10 μ в. При больших перенапряжениях начиналось осаждение, но не сплошным слоем, а в отдельных местах на поверхности уса с образованием комков меди. Если переменить полярность, чтобы началось растворение меди, происходит растворение этих комков, а затем в этих же местах появляются ямки, и ус разрушается. Предпочтительного растворения с вершины не наблюдалось. Вероятно, это показывает, что места, где росли комки, являются несовершенными.

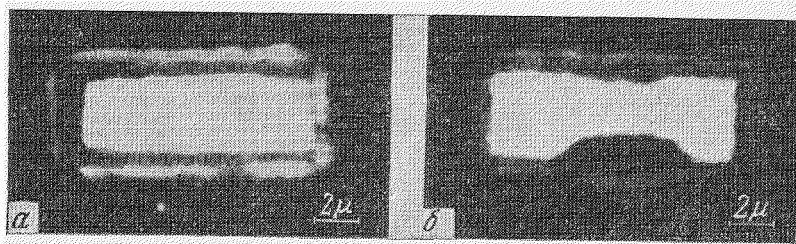


Рис. 18. Поперечное сечение окисленного нитевидного кристалла железа¹⁹.

При росте нитевидных кристаллов на их поверхности иногда появляются раковины, наросты, участки, пораженные коррозией, и т. п. дефекты, различные в оптический микроскоп. В этом случае кристаллы, как правило, имеют низкую прочность и обычно даже не испытываются. Вне предела разрешения остаются дефекты, меньшие по размерам, но оказывающие определяющее влияние на прочность усов. К сожалению, о природе этих дефектов почти ничего не известно из-за отсутствия прямых исследований. Прайс^{29,30} обнаружил, что такими дефектами в очень тонких усах цинка (диаметром меньше 0,5 μ) являются ступени роста и следы коррозии на поверхности усов. Поверхностные дефекты могут служить источниками неоднородного зарождения дислокаций, вызывая начало пластической деформации. Условия выращивания существенно влияют на поверхность и прочность усов. Например, разброс прочности всегда больше в усах, полученных методом восстановления галогидных солей металлов, когда имеется большое число примесей, диффундирующих по поверхности растущего уса, чем в усах, полученных осаждением из пара чистого вещества. Вайк^{54,55}, изучавший рост и структуру нитевидных кристаллов железа, отметил, что условия получения меняют и поверхностную структуру, и прочность усов.

Интересно выяснить, как влияет на прочность усов наличие поверхностной пленки окислов или других веществ, поскольку известно, что поверхностная пленка увеличивает прочность⁵⁸. Нитевидные кристаллы, находящиеся на воздухе, вероятно, все покрыты окисной пленкой, за исключением золота и ионных кристаллов. На усах железа⁵⁶ и цинка³⁰ пленка была обнаружена экспериментально. Так как эффект упрочнения за счет пленки тем выше, чем меньше диаметр кристалла, высказывалось предположение¹⁹, что прочность усов объясняется именно этим.

Результаты изучения роли поверхностной пленки весьма противоречивы. Вайк⁵⁵ покрывал усы железа пленкой никеля толщиной около 100 атомных слоев и обнаружил повышение прочности примерно в два

раза (до 300 кг/мм^2). Кабрера и Прайс¹⁹, окислявшие усы цинка нагревом в атмосфере кислорода, нашли, что имеется оптимальная толщина окиси, порядка десятков ангстрем, повышающая прочность в два раза; дальнейшее окисление понижало прочность. В то же время Бреннер¹⁵, нагревавший усы железа до появления оксидной пленки, вызывающей интерференционные цвета, не обнаружил никакого изменения прочности. Такой же отрицательный результат был получен⁷ на усах кремния, нагретых до 800°C .

Если наличие пленки обуславливает высокую прочность, ее отсутствие должно изменить свойства усов. Однако усы золота⁵⁷ и ионных кристаллов¹⁶ также обладают высокой прочностью и свойствами, не отличающимися от свойств других нитевидных кристаллов. Уэббу и Стерну⁵⁹ удалось прямыми экспериментами доказать, что прочность усов не меняется, если снять с них пленку. Окисленный поверхностный слой электрохимически удалялся полностью с поверхности нитевидных кристаллов меди и серебра. Прочность на изгиб измерялась до и после снятия пленки. Оказалось, что предел текучести остается приблизительно неизменным в пределах разброса величин (30%). Не было обнаружено систематического увеличения или уменьшения прочности на усах после снятия оксидной пленки.

Вполне возможно, что влияние поверхностной пленки на прочность, отмеченное в работах^{19,55}, возникло из-за несовершенства исследуемых этими авторами усов, что, в частности, следует из низкого значения прочности усов железа⁵⁵ и наличия движущихся дислокаций²⁰, обуславливающих микроползучесть в упругой области в усах цинка. В таких усах пленка может мешать пластической деформации и тормозить дислокации, повышая прочность. В достаточно же совершенных нитевидных кристаллах пленка не должна влиять.

Поверхностно-активные вещества, такие, как ртуть⁸⁰ и раствор олеиновой кислоты в вазелиновом масле, не оказывают влияния на предел текучести нитевидных кристаллов цинка диаметром менее 10 мк . Их действие проявляется лишь на более поздней стадии деформации и заключается в изменении характера деформации после начала пластического течения нитевидных кристаллов *).

Таким образом, ряд свойств поверхности нитевидных кристаллов существенно иной, чем у обычных кристаллов, что связано с большим совершенством поверхности нитевидных кристаллов. Это отражается и на их высоких прочностных свойствах.

2. Структура нитевидных кристаллов. Уже после появления первых результатов исследований нитевидных кристаллов появились предположения, что их необычные свойства так или иначе связаны с высоким объемным совершенством: отсутствием дислокаций или малым их количеством, недостаточным, чтобы вызвать размножение дислокаций². Сами по себе малые размеры приводят к меньшей вероятности встретить дефект: например, при равномерном расположении дислокаций в исходном кристалле с плотностью, равной 10^6 на см^2 , они будут расположены через каждые 10 мк ; следовательно, достаточно взять кристалл диаметром меньше 10 мк и в нем может не оказаться дислокаций. С этой точки зрения свойства кристаллов, полученных из обычных кристаллов, например, стравливанием до малых размеров, не должны отличаться от свойств усов. Однако экспериментальные данные показывают⁷, что это не совсем так. Более вероятно, что благодаря некоторым особенностям

*) Отсутствие эффекта Ребиндера в нитевидных кристаллах может свидетельствовать не только о поверхностном совершенстве, но и об отсутствии дислокаций или их движения ниже предела текучести⁸⁰.

Мюллер ⁷⁰ наблюдал в гелиевом ионном проекторе, дающем в настоящее время наибольшее разрешение, картины эмиссии, полученные на усах железа при 21° К. На рис. 20, а показана одна из таких картин для уса с осью вдоль направления [100]: белые точки соответствуют отдельным атомам, а в центре видна конфигурация, напоминающая две подковы. Как предполагает автор, это две винтовые дислокации разных знаков, расположенные очень близко друг к другу (расстояние около 100 Å). После приложения электрического поля, соответствующего напряжению около 1000 кВ/мм², и снятия примерно 20 атомных слоев железа дислокации аннигилировали, вероятно, путем переползания (рис. 20, б).

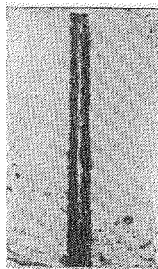


Рис. 19. Микро- рентгенограм- ма нитевидно- го кристалла хлористого на- трия, содержа- щего две осевые дислокации. Отражение 200, увеличение 100⁷⁸.

Таким образом, вопрос о наличии в нитевидных кристаллах осевых дислокаций роста до настоящего времени не выяснен, во всяком случае для кристаллов с радиусом около 10 мк. Для очень тонких усов осевая винтовая дислокация, как это показано теоретически ⁷¹, не является стабильной и может выйти на поверхность уса; для этого достаточна температура, при которой происходит его рост. (Для меди, например, это возможно для усов с диаметром, меньшим 0,01 мк.) Действительно, при изучении тонких усов цинка в электронный микро-скоп на просвет ²⁹ не было обнаружено осевых дислокаций роста.

Кроме одной или нескольких осевых дислокаций роста, которые не должны влиять на механические свойства, в усах, если они являются

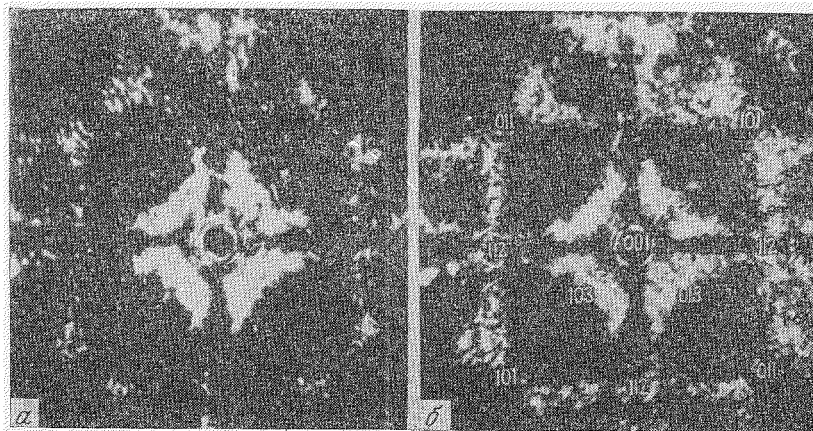


Рис. 20. Автоэмиссионная картина вершины нитевидного кристалла железа, имеющего две осевые винтовые дислокации.

а) Исходный кристалл; б) тот же кристалл после испарения 20 атомных слоев и аннигиляции дислокаций ⁶⁷.

совершенными, не должно быть других дислокаций. Однако, как показывают результаты исследований, дело обстоит значительно сложнее. Так же, как и в случае осевой дислокации, структура усов существенно зависит от диаметра.

Нитевидные кристаллы диаметром около 50 мк можно изучать с помощью селективного травления, как это делали Коулмен ⁷⁶ для усов железа и Амелинкс ⁶⁶ для усов хлористого натрия, но усы такого боль-

своего роста нитевидные кристаллы все-таки совершеннее обычных кристаллов.

Вместе с тем неясно, при каком количестве дислокаций нитевидный кристалл перестанет быть им, т. е. не будет прочным. Очень часто считают, что наличие лишь нескольких дислокаций резко уменьшает прочность от теоретического значения до наблюдаемого низкого предела текучести. Тогда нитевидный кристалл не должен содержать ни одной дислокации, чтобы иметь такую высокую прочность, как это обнаружено.

Рассмотрим основные данные о структуре нитевидных кристаллов. Согласно теории роста нитевидных кристаллов, они должны содержать вдоль своей оси винтовую дислокацию. После того, как Эшелби⁶⁰ показал, что решетка такого уса будет иметь осевое закручивание, тем большее, чем меньше радиус уса, было произведено рентгеновское изучение нитевидных кристаллов более десяти веществ⁶¹⁻⁶³. Оказалось, что закручивание решетки встречается только в усах сапфира, палладия, олова и хлористого натрия. Кроме закручивания, соответствующего вектору Бюргерса одной дислокации в направлении роста, иногда наблюдалось очень большое закручивание, соответствующее суммарному вектору Бюргерса, равному примерно 100 \AA . Некоторые усы серебра⁷², меди, палладия⁷³, бромистого калия⁷⁴ и хлористого натрия⁷⁵ растут в форме спиралей, внешне соответствующих закручиванию Эшелби. Из геометрии спирали можно подсчитать вектор Бюргерса соответствующих дислокаций, и часто он оказывается очень большим^{73,75}. Однако рентгеновское изучение некоторых усов показывает⁶², что такая внешняя форма не обязательно связана с осевым закручиванием решетки, а может быть обусловлена некоторыми особенностями роста. В усах остальных веществ закручивания решетки не было обнаружено. Это не обязательно означает, что в таких усах нет осевой дислокации. Возможно, что вдоль оси идут две (или четное количество) дислокации равных знаков; тогда результирующее закручивание будет равно нулю. Изучение структуры нитевидных кристаллов по методу дифракционной микрорентгенографии, разработанному Лэнгом⁶⁴, показало, что усы хлористого натрия⁶² часто содержат дислокации, параллельные оси, как это предсказывается теорией роста. На рис. 19 показан нитевидный кристалл хлористого натрия, содержащий две дислокации, идущие вдоль оси кристалла⁷⁸. Более детальное изучение⁶⁵ показало, что в самых тонких усах NaCl нет осевых дислокаций. Аналогичный результат был получен при наблюдении декорированных золотом усов хлористого натрия⁶⁶. Таким образом, изучение усов разными методами показывает, что в кристаллах, диаметр которых больше 10 мк , часто встречаются одна или несколько осевых дислокаций роста. Что касается более тонких усов, эти методы не дают однозначного ответа из-за малого разрешения (порядка 5 мк).

Чтобы это выяснить, необходимо изучать структуру усов с большим разрешением. С помощью автоэмиссионных проекторов можно изучать структуру вершины уса с торца вплоть до атомного разрешения⁶⁷. Прикладывая электрическое поле, можно последовательно снимать слои вещества с вершины, изучая структуру в объеме кристалла. Первые работы были проделаны Гомером⁶⁸, наблюдавшим автоэмиссионные картины в электронном проекторе от целого ряда нитевидных кристаллов. Наиболее подробно он изучал усы ртути. При приложении электрического поля, растягивающего ус, наблюдалось вращение эмиссионной картины, что соответствовало расчетам Эшелби⁶⁰. Отсюда Гомер сделал вывод, что даже в самых тонких усах ртути содержится одна осевая винтовая дислокация. Однако при более точном расчете⁶⁹ обнаружилось большое расхождение с численными данными о скорости вращения, полученными Гомером.

шого диаметра имеют низкую прочность и, следовательно, их структура не характерна для «настоящих» нитевидных кристаллов, а усы меньшего диаметра таким способом изучать трудно. Горзух ⁷⁷, используя метод двойного рентгеновского спектрометра, измерял плотность и распределение дислокаций в вершинах усов железа. Оказалось, что многие усы диаметром меньше 10 $\mu\text{к}$ являются совершенными и не содержат дислокаций. Ширина кривой интенсивности таких усов не превышала 50 сек. В то же время в некоторых усах были обнаружены границы наклона и кручения.

Амелинкс ⁶⁶ декорировал усы хлористого натрия золотом, как обычные кристаллы. Оказалось, что одни усы декорировались равномерно по всему объему, показывая этим, что они содержат большое число дислокаций. В других усах можно было различить структуру декорирования, причем наблюдались одна или несколько осевых дислокаций и сложные сетки дислокаций. Наконец, некоторые усы, самые тонкие, совсем не декорировались, т. е. в них не было дислокаций (хотя автор считает, что это может означать и просто непригодность такой методики к тонким усам).

Подробное изучение структуры нитевидных кристаллов хлористого натрия проделал Уэбб ⁶⁵. Структуру усов он изучал методом селективного травления, методом рентгеновского измерения скручивания решетки и методом дифракционной микрорентгенографии. Наибольшим достоинством его работы является то, что он сравнивал структуру исследованных усов с прочностью на изгиб. Все изученные усы можно было разбить на три группы. Самые тонкие усы, с площадью поперечного сечения, меньшей 100 $\mu\text{к}^2$, имели высокую прочность, достигавшую 1% упругой деформации, а их разрушение часто происходило без заметной пластической деформации. Такие нитевидные кристаллы содержали только одну-две осевые прямые дислокации, идущие через весь кристалл. Вектор Бюргерса этих дислокаций был равен обычно $a/2$ [110], т. е. они были смешанного типа. Самые большие изученные нитевидные кристаллы хлористого натрия с площадью поперечного сечения, большей 1000 $\mu\text{к}^2$, были непрочными, а их предельная упругая деформация не превышала 0,01%. Перед разрушением таких усов всегда наблюдалась заметная пластическая деформация. Дислокационная структура имела сложный вид: часто встречались дислокации с большим количеством разветвлений и пересечений. Нитевидные кристаллы с промежуточными размерами могли иметь разную прочность. Если структура дислокаций была сложной или если осевые дислокации были прямыми, но их число превышало несколько единиц, усы имели низкую прочность; последнее выполнялось всегда, за исключением случая, когда прямые осевые дислокации были расположены близко к оси испытываемого нитевидного кристалла. (Тогда при изгибе они не могут влиять на прочность, и это объясняет часто наблюдаемый факт, что прочность усов на изгиб несколько больше, чем на растяжение.) Нитевидные кристаллы с простой структурой (одна-две осевые дислокации) были прочными, как и тонкие нитевидные кристаллы первой группы.

Следовательно, существует прямая связь между дислокационной структурой усов и их прочностью: количество и расположение дислокаций определяют прочность усов. Однако некоторые результаты, полученные в этой работе, являются не совсем понятными. Оказывается, что нитевидные кристаллы, содержащие одну-две прямые осевые дислокации, являются такими же прочными, как и кристаллы, совсем не содержащие дислокаций. Однако совершенно неясно, почему, скажем, пять или десять таких дислокаций будут настолько понижать прочность. Может быть, все это объясняется методическими недостатками, так как дифракционная микрорентгенография позволяет разрешить дислокации, расположенные

друг к другу не ближе 5 мк. Вполне возможно, что наличие нескольких дислокаций приводит к их пересечению, искривлению и образованию ступенек, что не обнаруживается этим методом, но вызывает пластическую деформацию при низком напряжении. Необходимо изучать структуру усов более совершенными методами.

В настоящее время самым совершенным методом исследования дислокационной структуры является электронная микроскопия на просвет³¹. При этом можно с очень большим увеличением наблюдать дислокации и их движение под действием напряжения. Недостатком этого метода является необходимость брать в качестве образцов тонкую фольгу, толщиной не более 0,5 мк. Следовательно, усы обычных размеров этим методом исследовать нельзя. Как уже отмечалось, Прайс изучал структуру очень тонких усов и пластинок цинка, толщина которых не превышала 0,5 мк. Оказалось, что в таких тонких усах дислокации отсутствуют, если с ними обращаться надлежащим аккуратным образом, чтобы не ввести дислокации при манипуляциях с усом. Пластическая деформация в таких усах всегда начиналась за счет концентрации напряжения около поверхностных дефектов или мест вклейки, приводящей к образованию узкой зоны пластической деформации²⁹ или клиновидного двойника³⁰. Чем больше была поверхность испытываемого нитевидного кристалла, тем ниже была его прочность. Вероятно, такое различие в прочности связано с различной вероятностью появления дефекта на поверхности.

К сожалению, этот метод неприменим к нитевидным кристаллам большего диаметра, поэтому для них связь между прочностью и структурой остается еще до конца не выясненной. Существующие в настоящее время данные о прочности нитевидных кристаллов, разбросе прочности и зависимости от диаметра можно объяснить только такой связью. Эти данные показывают, что нитевидные кристаллы содержат определенное число дефектов, опасных в различной степени, которые вызывают течение или разрушение уса. Такие дефекты находятся в объеме (структурные дефекты) или на поверхности кристалла. То, что это именно так, явно следует из опытов по повторному испытанию одного и того же уса меди с удалением той части, где началось течение, т. е. самого опасного дефекта, после чего предел текучести увеличивается в два раза¹⁸. Впоследствии эти результаты были подтверждены рядом авторов на нитевидных кристаллах других веществ.

3. Прочность нитевидных и обычных кристаллов. Несмотря на малое количество данных о связи структуры нитевидных кристаллов с их прочностью, можно сделать вывод, что прочность нитевидных кристаллов связана с совершенством, объемным и поверхностным. Объемное совершенство означает или полное отсутствие дислокаций, или очень малое количество их. Поверхностное совершенство означает отсутствие или малую эффективность различного рода концентраторов напряжений — дефектов на поверхности. Сочетание обоих факторов и приводит к уникально высоким прочностям, равным теоретическим, которые наблюдаются на отдельных «рекордных» усах. Разброс прочности обусловлен случайными отклонениями от совершенства, а увеличение прочности с уменьшением диаметра — меньшей вероятностью встретить дефект при уменьшении поверхности уса.

Даже если в нитевидном кристалле есть несколько дислокаций, они не обязательно должны понизить его прочность. Например, в кристалле могут быть одна-две осевые дислокации⁶⁵, которые не участвуют в пластической деформации при растяжении или изгибе кристалла. Скользящие дислокации,двигающиеся при микроползучести усов цинка¹⁹, не вызывали понижения прочности; наоборот, после их ухода прочность усов

обычно повышалась. В противоположность этому, в обычных кристаллах движение дислокационных петель в плоскости скольжения приводит к размножению дислокаций и макроскопической пластической деформации⁸⁹.

Такая разница в поведении дислокаций может быть связана с особенностями структуры дислокаций в нитевидных кристаллах. Как известно, наиболее важными для размножения дислокаций являются ступеньки на дислокациях (механизм поперечного скольжения), места торможения дислокаций (механизмы, связанные с созданием концентрации напряжений около скоплений дислокаций) и места закрепления дислокаций (механизм Франка — Рида). Из-за малой плотности дислокаций и высокой однородности нитевидных кристаллов можно думать, что в нитевидных кристаллах малых диаметров эти механизмы размножения дислокаций несущественны (например, дислокации в усах имеют мало ступенек, не пересекают друг друга и т. д.). Для них гораздо более важными являются поверхностные дефекты, служащие концентраторами напряжения и вызывающие неоднородное зарождение дислокаций. Наблюдение начала пластической деформации в электронный микроскоп на просвет^{29, 30} в очень тонких усах цинка показало, что первые следы пластической деформации всегда появлялись около мест, связанных с концентрацией напряжения: дефектов на поверхности, ступенек роста, окисленных участков или около захватов.

В обычных кристаллах больших размеров (вероятно, во всех, кроме кристаллов типа кремния при комнатной температуре) поверхностные дефекты — концентраторы напряжения — играют меньшую роль, так как для перемещения и размножения дислокаций имеется достаточное количество других причин. Орован⁸² собрал большое число данных, показывающих, что предел текучести пластичных материалов не определяется наличием поверхностных дефектов. Повысить предел текучести металлов удалением поверхностных дефектов почти не удавалось. Вероятно, это объясняется тем, что объемные дефекты продолжают действовать при удалении дефектов на поверхности примерно с той же эффективностью. Большой экспериментальный материал, показывающий существенное влияние поверхности на характер движения дислокаций, их торможение и зарождение⁸¹, не противоречит этому объяснению.

Дефекты на поверхности кристаллов должны оказывать важное действие в двух случаях: когда кристаллы не содержат дислокаций совсем («бездислокационные» кристаллы) или когда кристаллы являются абсолютно хрупкими — никакой пластической деформации не происходит (не только наблюдаемой по диаграмме растяжения, но и микроскопической, обнаруживаемой по перемещению дислокаций). По-видимому, только в монокристаллах кремния и германия пока осуществили оба эти условия. При комнатной температуре дислокации в этих кристаллах неподвижны, а развитие техники выращивания монокристаллов и анализ источников образования дислокаций при росте кристаллов позволили получить бездислокационные кристаллы кремния и германия больших размеров⁸³.

Оказалось, что независимо от того, есть ли в кристаллах кремния дислокации или нет, после тщательной обработки поверхности (шлифовка, химическая полировка) кристаллы кремния диаметром до 0,5 мм выдерживали упругую деформацию изгиба около 2% (примерно 350 кг/мм^2) при комнатной температуре без разрушения⁸⁴. В то же время при температурах, превышающих примерно 500°C , когда в кремнии уже могут перемещаться дислокации, пластическая деформация начинается при низких напряжениях, если дислокации находятся в кристалле, даже если поверхность по-прежнему совершенна. Так, в этом случае при 900°C предел текучести не превышает 1 кг/мм^2 . Если же дислокаций нет, кристалл

оказывается значительно прочнее, выдерживая при такой температуре свыше 20 кГ/мм^2 без пластической деформации. Плохая обработка поверхности бездислокационных кристаллов или умышленное введение поверхностных дефектов сразу понижали предел текучести, вероятно, из-за введения дислокаций. (Усы кремния при этой температуре⁷ имели предел текучести около 45 кГ/мм^2 ; разница в два раза может объясняться меньшей поверхностью усов и, следовательно, меньшей вероятностью встретить эффективный поверхностный дефект.)

В кристаллах фтористого лития с малой плотностью дислокаций удалось выделить области, где нет дислокаций и их источников⁸⁵. При надавливании тщательно очищенным стеклянным шариком в этих местах удалось достигнуть без пластической деформации и появления дислокаций напряжения около 75 кГ/мм^2 .

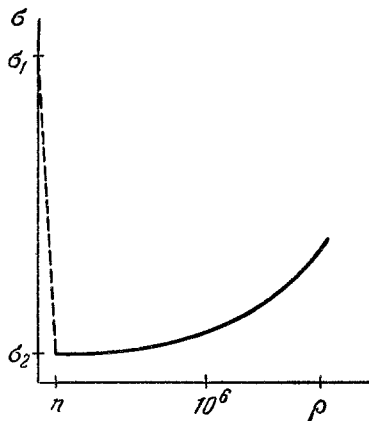


Рис. 21. Схема зависимости предела прочности σ от плотности дислокаций в кристалле ρ (n — порядка единицы или нескольких единиц).

$\sigma_1 = k\sigma_{\text{теор}}$, где $k < 1$ — коэффициент, отражающий влияние поверхности; σ_2 — напряжение, необходимое для преодоления сопротивления движению отдельных дислокаций.

Все вышеперассмотренные случаи высокой прочности, включая и нитевидные кристаллы, связаны с высоким совершенством. Однако существует и другое, противоположное направление — увеличение несовершенства кристаллов определенным образом. Это приводит к созданию препятствий движению дислокаций, что повышает предел текучести, но в то же время не вызывает появления микротрещин и преждевременного охрупчивания материала. Увеличение числа дислокаций и создание сложных конфигураций из них, раздробление блоков и их разориентировка при различных термомеханических обработках, осаждение вакансий и примесных атомов около дислокаций, распад пересыщенного твердого раствора с дисперсным выделением второй фазы — это далеко не

полный и весьма схематичный перечень причин задержки движения дислокаций в кристалле⁸⁶. В частности, высокую прочность имеют тонкие металлические пленки, полученные напылением⁸⁷. Это объясняется большой концентрацией (до 10^{11} на см^2) дислокаций и других дефектов, образованных за счет закалки в процессе напыления и резко тормозящих движение дислокаций и их размножение.

Экспериментальные данные, полученные при изучении этих двух крайних пределов структурного совершенства, позволяют несколько уточнить известную схему зависимости предела прочности на сдвиг σ от плотности дислокаций в кристалле ρ (рис. 21). (При этом имеются в виду лишь действующие дислокации.) В совершенном кристалле, где $\rho < n$ (n составляет одну или несколько единиц), прочность кристалла равна теоретической прочности, умноженной на коэффициент $k < 1$, учитывающий влияние поверхности. При отсутствии поверхностных дефектов, вызывающих концентрацию напряжения, $k=1$. Когда $\rho=n$, прочность падает до величины σ_2 — напряжения, необходимого для перемещения отдельных дислокаций в кристалле (в пластичных металлических кристаллах эта величина очень мала⁸⁸, вероятно, меньше 1 Г/мм^2). С увеличением плотности дислокаций (примерно свыше 10^6 — 10^8 на см^2) происходит упрочнение. Таким образом, две крайние точки на кривой рис. 21 соответствуют двум возможным путям получения высокой прочности в кристаллах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные, имеющиеся в настоящее время, позволяют более определенно ответить на вопрос⁵, чем объясняются необычные свойства нитевидных кристаллов.

В связи с этим следует отчетливо представлять два возможных подхода к изучению нитевидных кристаллов. С одной стороны, усы, являясь совершенными или почти совершенными кристаллами, дают возможность изучать свойства идеальной решетки, например, при больших упругих деформациях, при больших механических напряжениях, при высокой скорости движения магнитных стенок доменов и т. п. Это особенно важно для структурно-чувствительных свойств. С другой стороны, изучение случаев, когда свойства нитевидных кристаллов не являются уникальными, дает возможность понять, почему они не реализовались в каждом данном случае, т. е. выяснить, например, причины малой прочности обычных кристаллов. Это означает, что нужно изучать не только «хорошие», прочные усы, но и «плохие», слабые, с низкой прочностью. Как правило, все работающие с усами вносят большой субъективизм в их изучение, стараясь отбирать по разным признакам (форма, поверхность и т. д.) только прочные усы, т. е. полностью игнорируя второй подход. Изучение причин низкой прочности усов делается редко, а это очень важно.

Основываясь на результатах изучения нитевидных кристаллов, можно сделать вывод о том, при каких самых общих условиях обычные кристаллы также могут обладать высокой прочностью. Если кристалл хрупкий, необходима совершенная поверхность; если кристалл пластичный, обязательно, кроме того, отсутствие дислокаций или очень малая плотность их. (Конечно, это не означает, что прочность не может достигать большой величины при противоположном подходе — затруднении движения дислокаций.)

Таким образом, изучение нитевидных кристаллов имеет очень большое научное и практическое значение для понимания природы прочности и пластичности.

С другой стороны, существует возможность и непосредственного технического применения их. Усы германия предлагают использовать в качестве тензодатчиков большой чувствительности⁹⁰. Высокие прочностные свойства использовать труднее из-за малых размеров нитевидных кристаллов, получаемых в настоящее время. Необходимо совершенствование методов выращивания усов. Более целесообразными представляются предложения^{91,92} использовать их в виде структурных материалов, приготовляемых или пресованием и спеканием, как в порошковой металлургии, с сохранением высоких прочностных свойств, или «пакетированием» совместно со связующей основой, как стеклопластики. Работы в этом направлении уже начаты^{93,94}.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. K. Hardy, Progr. in Metal Phys. 6, 45 (1956) (см. перев. в сб. «Успехи физики металлов», вып. 3, М., 1960).
2. C. Herring, J. K. Galt, Phys. Rev. 85, 1060 (1952).
3. J. E. Gordon, J. W. Menter, Mechanical Properties of Whiskers and Thin Films (Cambridge Conference), Nature 182, 296 (1958).
4. R. H. Doremus, B. W. Roberts, D. Turnbull (ed.), Growth and Perfection of Crystals (Cooperstown Conference), N. Y., 1958.
5. Э. М. Надгорный, Ю. А. Осипьян, М. Д. Перкас, В. М. Розенберг, УФН 67, 625 (1959).
6. S. S. Brenner, J. Appl. Phys. 27, 1484 (1956).
7. G. L. Pearson, W. T. Read, W. L. Feldman, Acta Metallurgica 5, 181 (1957).
8. D. M. Marsh, J. Sci. Instrum. 36, 165 (1959); 38, 229 (1961).

9. G. W. Sears, S. S. Brenner, см. 4, стр. 164.
10. R. L. Eisner, см. 4, стр. 191.
11. Э. М. Надгорный, А. В. Степанов, Физ. тв. тела 3, 1068 (1961).
12. W. W. Webb, W. D. Forgen, Acta Metallurgica 6, 462 (1958).
13. И. П. Кушпир, Ю. А. Осибян, в сб. «Дислокации в металлах и вопросы прочности», М., 1961, стр. 15.
14. J. E. Gordon, см. 4, стр. 219.
15. S. S. Brenner, см. 4, стр. 157.
16. Z. Gyulai, Z. Phys. 138, 317 (1954).
17. R. Bacon, Bull. Amer. Phys. Soc. 3, 108 (1958).
18. S. S. Brenner, J. Appl. Phys. 28, 1023 (1957).
19. N. Cabrera, P. B. Price, см. 4, стр. 204.
20. P. B. Price, Philos. Mag. 5, 417 (1960).
21. S. S. Brenner, J. Metals 12, 748 (1960).
22. R. V. Coleman, Internal Stresses and Fatigue in Metals, Proceedings of the Symposium, N. Y., 1959.
23. R. Conte, B. Dreyfus, L. Weil, Compt. rend. 250, 337 (1960).
24. R. V. Coleman, P. B. Price, N. Cabrera, J. Appl. Phys. 28, 1360 (1957).
25. E. Eisner, Nature 188, 1183 (1960).
26. И. А. Одиог, И. М. Копьев, см. сб. 13, стр. 3.
27. R. Bacon, J. Appl. Phys. 31, 283 (1960).
28. P. Charsley, Acta Metallurgica 8, 353 (1960).
29. P. B. Price, Philos. Mag. 5, 873 (1960).
30. P. B. Price, Proc. Roy. Soc. A260, 251 (1961).
31. P. B. Hirsch, R. W. Horne, M. J. Whelan, Philos. Mag. 1, 677 (1956).
32. E. Orowan, Dislocations in Metals, N. Y., 1954, стр. 116.
33. W. W. Piper, W. L. Roth, Phys. Rev. 92, 503 (1953).
34. J. V. Laukonis, R. V. Coleman, J. Appl. Phys. 32, 242 (1961).
35. A. J. Melmed, R. Gomer, J. Chem. Phys. 34, 1802 (1961).
36. R. W. DeBlois, C. P. Bean, см. 4, стр. 253.
37. R. W. DeBlois, J. Appl. Phys. 29, 459 (1958).
38. D. S. Rodbell, см. 4, стр. 247.
39. D. S. Rodbell, J. Appl. Phys. 30, 187 (1959).
40. R. W. DeBlois, C. D. Graham, J. Appl. Phys. 29, 931 (1958).
41. J. Kaczer, R. Gemperle, Z. Hauptman, Чехослов. физ. ж. 9, 606 (1959).
42. C. A. Fowler, E. M. Fryer, D. Treves, J. Appl. Phys. 31, 2267 (1960).
43. C. A. Fowler, E. M. Fryer, D. Treves, J. Appl. Phys. 32, 296 (1961).
44. R. G. Chambers, Phys. Rev. Lett. 5, 3 (1960).
45. H. A. Fowler, L. Morton, J. A. Simpson, J. A. Sudeth, J. Appl. Phys. 32, 1153 (1961).
46. D. Shoenberg, Nature 183, 171 (1959).
47. H. H. Hobbs, E. P. Stillwell, Rev. Sci. Instr. 29, 653 (1958).
48. T. H. Blewitt, R. R. Coltmann, J. K. Redman, J. Appl. Phys. 28, 651 (1957).
49. H. H. Hobbs, N. Cabrera, Bull. Amer. Phys. Soc. 4, 265 (1959).
50. J. F. Green, A. A. Woolf, Research 11, 38 (1958).
51. J. E. Gordon, Nature 179, 1270 (1957).
52. F. R. N. Nabarro, P. J. Jackson, см. 4, стр. 11.
53. D. A. Vermilyea, J. Chem. Phys. 27, 814 (1957).
54. H. Weik, Metall 13, 114 (1959).
55. H. Weik, J. Appl. Phys. 30, 791 (1959).
56. J. V. Laukonis, R. V. Coleman, J. Appl. Phys. 30, 1364 (1959).
57. S. S. Brenner, J. Appl. Phys. 30, 266 (1959).
58. R. Roscoe, Philos. Mag. 21, 399 (1936).
59. W. W. Webb, M. Stern, J. Appl. Phys. 30, 1471 (1959).
60. J. D. Eshelby, J. Appl. Phys. 24, 176 (1953).
61. R. G. Trenting, Acta Metallurgica 5, 173 (1957).
62. W. W. Webb, см. 4, стр. 230.
63. R. D. Dragsdorf, W. W. Webb, J. Appl. Phys. 29, 817 (1958).
64. A. R. Lang, J. Appl. Phys. 29, 597 (1958).
65. W. W. Webb, J. Appl. Phys. 31, 194 (1960).
66. S. Amelinckx, см. 4, стр. 139.
67. E. W. Müller, J. Appl. Phys. 27, 474 (1956).
68. R. Gomer, J. Chem. Phys. 28, 457 (1958).
69. J. D. Eshelby, см. 4, стр. 130.
70. E. W. Müller, J. Appl. Phys. 30, 1843 (1959).
71. J. P. Hirth, F. C. Frank, Philos. Mag. 3, 1110 (1958).
72. S. S. Brenner, Acta Metallurgica 4, 62 (1956).

- 73. W. W. Webb, R. D. Dragsdorf, W. D. Forging, Phys. Rev. 108, 498 (1957).
 - 74. Z. Gyulai, Acta Physica Hungarica 10, 371 (1959).
 - 75. B. Jeszensky, E. Hartman, Nature 189, 213 (1961).
 - 76. R. V. Coleman, J. Appl. Phys. 29, 1487 (1958).
 - 77. P. D. Gorsuch, J. Appl. Phys. 30, 837 (1959).
 - 78. И. Н. Зимкин, Э. М. Надгорный, Б. И. Смирнов, Доклад на II совещании по физике щелочно-галогидных кристаллов, Рига, 22 июня 1961 г.
 - 79. Кэ Ти-суй, Кехуэ Tongbao 18, 555 (1960).
 - 80. В. Н. Рожанский, Физ. тв. тела 2, 1082 (1960).
 - 81. Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, N. Y., 1957 (см. перев. «Дислокации и механические свойства кристаллов», М., ИЛ, 1960).
 - 82. E. Orowan, Repts. Progr. Phys. 12, 185 (1948—1949).
 - 83. W. C. Dash, Appl. Phys. 30, 459 (1959) (см. перев. в сб. ⁸¹).
 - 84. W. C. Dash, Bull. Amer. Phys. Soc. 4, 47 (1959).
 - 85. J. Gilman, J. Appl. Phys. 30, 1584 (1959) (см. перев. в сб. ⁸¹).
 - 86. Г. В. Курдюмов, Металловедение и термическая обработка металлов 10, 22 (1960).
 - 87. C. A. Neugebauer, J. Appl. Phys. 31, 1096 (1960).
 - 88. F. W. Young, Bull. Amer. Phys. Soc. 6, 162 (1961).
 - 89. W. G. Johnston, J. J. Gilman, J. Appl. Phys. 31, 632 (1960).
 - 90. Mach. Design 32, № 5, 27 (1960).
 - 91. G. A. Hoffman, J. Metals 10, 591 (1958).
 - 92. G. A. Hoffman, New Scientist 9, № 216, 40 (1961).
 - 93. D. L. McDanel, R. W. Jech, J. W. Weeton, Progr. Metal 78, 118 (1960).
 - 94. W. H. Sutton, Missiles and Rockets 15, 36 (1961).
 - 95. G. Syrb e, Ann. Phys. 7/4, 132 (1959).
-