

548.0:53

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ, СВЯЗАННЫЕ С ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ*А. А. Урусовская*

В последнее время значительно повысился интерес к изучению электрических явлений, сопровождающих пластическую деформацию ионных кристаллов, у которых пьезоэффект отсутствует.

Изучение электрических эффектов, вызванных пластической деформацией, позволяет лучше понять природу упрочнения, усталости и ползучести ионных кристаллов, позволяет оценить энергию возникновения и движения катионных и анионных вакансий, силы, связывающие дислокации с окружающими облаками примесей или вакансий.

К этим электрическим явлениям относятся:

- 1) увеличение ионной проводимости в процессе пластической деформации;
- 2) появление электрического потенциала на поверхности деформируемых образцов при отсутствии внешнего электрического поля.

1. ВОЗРАСТАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ (ЭФФЕКТ ДЬЮЛАЙ-ХАРТЛИ)

В 1926 г. Иоффе и Цехновитцер¹ обнаружили возрастание ионной проводимости в NaCl под действием пластической деформации. Однако более детально это явление было изучено в 1928 г. Дьюлай и Хартли², в связи с чем в настоящее время возрастание ионной проводимости при деформации часто называют эффектом Дьюлай — Хартли. Вслед за Дьюлай и Хартли изменение проводимости при пластической деформации наблюдал А. В. Степанов³⁻⁵. Дьюлай и Хартли ставили своей целью изучение механизма проводимости ионных кристаллов. Степанов, наоборот, использовал явление возрастания проводимости для изучения механизма пластической деформации.

Изложим экспериментальные данные об особенностях этого эффекта, а также возможные его причины.

1.1. Экспериментальные результаты

Дьюлай и Хартли² подвергали кристаллы природной каменной соли сжатию между двумя электродами. Один электрод был связан с электрометром, а другой — с положительным полюсом батареи, у которой отрицательный полюс заземлялся. При нагружении проводимость возрастала в 10—100 раз пропорционально величине нагрузки. А. В. Степанов³⁻⁵ наблюдал еще большее возрастание проводимости при сжатии NaCl — в 10^{10} раз, причем он обнаружил, что прирост проводимости начинается лишь после приложения определенной нагрузки (700 Г/мм^2). Однако в опытах Квиттнера⁶⁻⁸ этот эффект появлялся в NaCl при

значительно меньших напряжениях — при 15 Г/мм^2 , что намного меньше макроскопического предела текучести (70 Г/мм^2).

Степанов отмечает, что проводимость растет не во всем объеме образца, а только в области полос скольжения. В дальнейшем этот результат был подтвержден Джонстоном⁹, исследовавшим эффект Дьюлаи — Хартли в кристаллах AgBr. Джонстон измерял изменение проводимости вдоль плоскостей скольжения и в перпендикулярном им направлении. Эффект обнаруживался только в первом направлении. Кроме того, Джонстон обнаружил линейное возрастание эффекта со степенью деформации.

Во всех экспериментальных работах отмечается, что прирост ионной проводимости при деформации — временное явление, под постоянной нагрузкой с течением времени проводимость падает. Возрастание проводимости наблюдается не только при сжатии, но и при растяжении¹⁰.

На прирост проводимости при деформации оказывает влияние термообработка образцов. Соответствующие опыты проводились как на кристаллах NaCl, так и на кристаллах AgBr, в которых (в отличие от первых) преобладают дефекты Френкеля.

Борос и Дьюлаи¹¹ изучали ионную проводимость NaCl, подвергнутой отжигу при различной температуре, от 100 до 500°C , в течение 1—5 часов после пластической деформации и повторно нагруженной. Скачок ионной проводимости рассматривался как мера степени пластичности кристалла. Он был тем больше, чем выше температура отжига и чем длительнее был отжиг. Ионная проводимость росла также с увеличением нагрузки. При очень больших нагрузках в некоторых участках образца наблюдались аномально большие скачки ионной проводимости, что связывалось с рекристаллизацией. Нагревание образцов в процессе нагружения приводит к уменьшению прироста проводимости, а при 400°C эффект совсем отсутствует (Каффин и Гудфеллоу¹²).

Влияние отжига после деформации на избыточную ионную проводимость исследовал Кандзаки¹³, который проводил опыты на кристаллах AgBr. В этих кристаллах в результате деформации сжатием на 35% проводимость возрастала в 5—6 раз. При последующем отжиге избыточная проводимость падала, причем с повышением температуры отжига изменение избыточной проводимости происходило неравномерно. Самый быстрый спад ее наблюдался при температурах около 30°C , а при 100 — 300°C проводимость опять возрастала, и лишь на третьей стадии отжига (при 400°C) прирост проводимости, вызванный деформацией, совсем исчезал.

Примеси влияют и на прирост проводимости, и на время релаксации проводимости под нагрузкой. Каффин и Гудфеллоу¹² исследовали природные и синтетические кристаллы NaCl, а также ряд других синтетических кристаллов (NaJ, KCl, KJ, KBr). Они обнаружили, что в природных кристаллах, где примесей больше, время затухания временного возрастания проводимости больше (около 1 мин), чем в синтетических, где затухание происходило примерно за 0,5 сек. Кишш¹⁴ исследовал влияние отдельно катионных и анионных примесей. Интересно заметить, что в присутствии анионных примесей проводимость начинает расти при меньших механических напряжениях, чем в «чистых» кристаллах. Кроме того, анионные примеси увеличивают прирост проводимости и время релаксации ее. Катионные примеси уменьшают как величину избыточной проводимости, так и время ее затухания. Следует отметить, что Кишш наиболее подробно и полно исследовал эффект Дьюлаи — Хартли. Он исследовал влияние способа деформации (одноосного сжатия, локального нагружения и пластического изгиба) и формы образцов. Эффект наблюдался при любых напряжениях (как выше предела текучести, так и ниже

его), причем характер изменения проводимости в разных случаях был разным. В первом случае направление избыточного тока проводимости не зависело от полярности поля, а во втором — зависело. При напряжениях выше предела текучести возрастание проводимости наблюдалось при всех способах нагружения и при любой форме образца. Однако форма образца оказывала влияние на величину эффекта. Он был наименьшим в плоских образцах (у которых высота меньше поперечника) и наибольшим в образцах кубической формы. Киносъемка движения стрелки электрометра показала, что проводимость растет в процессе деформации скачкообразно. Скачкообразный характер изменения проводимости сохранялся и на начальной стадии периода релаксации.

Кишш тщательно исследовал период релаксации проводимости, на который все предыдущие исследователи обратили мало внимания. Он показал, что если проследить за затуханием проводимости достаточно долгое время, то оказывается, что остаточная проводимость на стадии насыщения всегда ниже исходной.

1.2. Трактовка экспериментальных данных

Суммируем основные результаты рассмотренных работ:

1) пластическая деформация ионных кристаллов вызывает увеличение ионной проводимости;

2) прирост проводимости падает с течением времени, если образец находится под постоянной нагрузкой, причем спустя достаточное время проводимость оказывается ниже исходной;

3) с увеличением нагрузки (степени деформации) эффект увеличивается;

4) нагревание снижает эффект;

5) влияние оказывают также высота образцов: четче всего прирост проводимости обнаруживается у образцов кубической формы;

6) влияние примесей зависит от их типа: катионные примеси ослабляют эффект, а анионные — усиливают;

7) прирост проводимости больше вдоль активных плоскостей скольжения, чем в перпендикулярном направлении.

По мере накопления экспериментальных данных в соответствии с уровнем представлений о свойствах и дефектах кристаллов выдвигались различные гипотезы о причине возрастания ионной проводимости при деформации. Первое объяснение этого эффекта было дано Дьюлаи и Хартли². Эти авторы связывали наблюдаемый эффект с появлением при деформации «рыхлых» мест, обуславливающих ионную проводимость. Иоффе¹⁵, принимая во внимание результаты Квиттнера о повышении проводимости в результате «упругой» деформации, когда никаких «рыхлых» мест еще не возникает, полагал, что деформированное состояние оказывает влияние на объемную поляризацию, вызванную внешним электрическим полем, т. е. связывал возрастание проводимости с пьезоэффектом. Много позже были поставлены специальные опыты для проверки предположения Иоффе¹⁶. Эти опыты не подтвердили возникновения пьезоэффекта в каменной соли при деформации. Одним из опровергающих эту гипотезу фактов можно считать появление заряда одного знака на сжатой и растянутой сторонах изогнутого образца.

Другое объяснение было дано Степановым³⁻⁵. Возможной причиной возрастания ионной проводимости он считал локальное расплавление кристалла вдоль полос скольжения. Это объяснение основывалось на сходстве увеличения проводимости деформированной и расплавленной каменной соли, а также на локальном характере возрастания проводимости

в области полос скольжения. Однако дальнейшие эксперименты опровергли и эту точку зрения. Еще Борос и Дьюлаи¹¹ выдвинули в качестве возражения этому объяснению такой факт, как возрастание расматриваемого эффекта под влиянием предварительного отжига. Рожанский и др.¹⁷ ставили специальные опыты по выявлению разогревания кристалла вдоль полос скольжения в цинке: разогрев решетки должен вызывать возрастание электросопротивления во время скачков сдвигообразования, если бы гипотеза Степанова была справедливой. Однако Рожанский и др. наблюдали противоположный эффект, не связанный с изменением температуры в зоне скольжения. Кроме того, теоретические расчеты Эшелби и Прэтта¹⁸, а также Коттрелла¹⁹ показали, что локальный разогрев кристалла при движении дислокаций пренебрежимо мал.

Тилер²⁰, а также Каманьи, Чиаротти и Манара²¹ полагали, что эффект обусловлен освобождением электронов при движении дислокаций. В пользу этого взгляда свидетельствует, по мнению Тилера, увеличение тока проводимости при облучении или аддитивном окрашивании²². Следует заметить, однако, что одновременно с электронами освобождаются и вакансии, которые могут быть ответственны за эффект.

Кассель¹⁰ увеличение проводимости объяснял возрастанием числа ионов проводимости, которые отрываются от дефектов решетки. Чем больше в решетке дефектов, тем больше должно быть ионов проводимости.

Зейтц^{23, 24} связывает эффект с увеличением при деформации числа вакансий, возникающих при пересечении дислокаций. Зейтц высчитал, что каждые 10% деформации вызывают появление 10^{18} вак/см³. Наблюдаемый экспериментально спад проводимости под постоянной нагрузкой он объясняет миграцией положительных вакансий (они более подвижны в NaCl) к отрицательным с образованием нейтральных пар вакансий.

Джонстон⁹ и Бурмейстер²⁵ возражают против гипотезы Зейтца. Основанием для этого послужил опыт Джонстона по сравнению времени спада ионной проводимости после нагружения кристаллов NaCl с подвижностью межузельных Na⁺ и Cl⁻ и их вакансий: время возврата проводимости было намного меньше (10^{-5} сек), чем время движения межузельных ионов (или вакансий) навстречу друг другу с образованием нейтральных пар (10^{-2} сек). Однако работы Кандзаки¹³ и Кишпа¹⁴ позволяют сделать вывод, что увеличение числа носителей заряда (вакансий в кристаллах NaCl, а в галогенидах серебра межузельных ионов и связанных с ними вакансий) действительно имеет место, но только на начальной стадии деформации, соответствующей резкому увеличению проводимости. Изучив особенности увеличения проводимости при различных нагрузках, при различной полярности поля, используя образцы различной высоты и применив разнообразные способы нагружения, Кишп пришел к выводу, что, вероятнее всего, рост ионной проводимости связан с появлением точечных дефектов из-за особенностей встречи дислокаций противоположного механического знака, движущихся от разных источников в одной плоскости скольжения. Действительно, в реальном кристалле дислокации всегда имеют ступеньки, и при встрече таких дислокаций должны освобождаться носители заряда. Уменьшение числа вакансий после временного увеличения их концентрации Кишп связывает с рекомбинационными процессами. Роль рекомбинационных центров, по его мнению, играют дислокации и двухвалентные примеси.

Полагая, что проводимость в AgBr обусловлена дефектами Френкеля (межузельными Ag⁺ и Br⁻ и их вакансиями), Кандзаки по изменению избыточной ионной проводимости и освобождаемой при возврате энергии вычислил концентрацию межузельных ионов и вакансий. Рассмотрение

взаимодействия этих дефектов с дислокациями позволило Кандзаки объяснить изменение избыточной ионной проводимости при отжиге.

В заключение этого раздела заметим, что, как показал Кишш, следует различать явления возрастания проводимости, наблюдаемые при напряжениях выше и ниже предела текучести. То, что принято называть эффектом Дьюлаи — Хартли, который характеризуется независимостью направления избыточного тока проводимости от полярности поля и большим временем релаксации под постоянной нагрузкой, наблюдается только при напряжениях выше предела текучести. Зависимость тока проводимости от полярности внешнего поля и малое время релаксации в случае эффекта при напряжениях ниже предела текучести, несомненно, связаны с другими причинами. Как показали опыты Руэды²⁶, этот эффект связан с переносом заряда дислокациями. Таким образом, природа эффектов при напряжениях выше и ниже предела текучести совершенно различна: при больших напряжениях имеет место истинное возрастание проводимости за счет увеличения концентрации носителей заряда, а при малых напряжениях возрастание проводимости кажущееся (при смене знака поля проводимость при деформации падает) и не связано с изменением концентрации носителей заряда.

2. ПОЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ ОТСУТСТВИИ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ (ЭФФЕКТ СТЕПАНОВА)

В 1933 г. большой интерес у физиков вызвало опубликование А. В. Степановым⁴ открытого им явления возникновения электрического заряда на поверхности кристалла каменной соли в результате пластической деформации при отсутствии внешнего электрического поля. Степанов не только открыл это явление, но и изучил его основные закономерности. Он показал, что знак заряда может быть разным, определил величину заряда и заметил, что величина заряда зависит от геометрических размеров кристалла. Заряд оказывается больше у образцов, форма и размеры которых исключают возможность блокирования плоскостей скольжения щечками пресса. Внешнее электрическое поле не влияет на появление и величину заряда. Заряд наблюдался при различных температурах в интервале 30—170° С при напряжениях, превышающих 200 Г/мм² (т. е. выше предела текучести). При разгрузке заряд исчезает, и лишь повторное нагружение до напряжений выше предела текучести вновь вызывает появление заряда. Причиной появления заряда, по мнению А. В. Степанова, могло быть трение слоев кристалла о внутренние неоднородности, в том числе о частицы примеси, а также образование микротрещин.

В настоящее время появление электрического потенциала связывается с существованием заряженных ступенек на движущихся дислокациях. В связи с этим за последние годы эффект Степанова привлек к себе огромное внимание. Возможность применения чувствительных электрических методов исследования открывает новые перспективы для изучения механизма пластической деформации и для получения некоторых качественных и количественных характеристик поведения дислокаций в ионных кристаллах.

2.1. Происхождение заряженных ступенек на дислокациях

Ступеньки на дислокациях образуются, как правило, при пересечении с другими дислокациями. В случае кристаллов типа NaCl при пересечении могут возникнуть как нейтральные ступеньки (если векторы Бюргерса пересекающихся дислокаций взаимно перпендикулярны), так и заряженные

(когда векторы Бюргера пересекающихся дислокаций составляют между собой угол 60 или 120°). В обоих случаях высота ступеньки равна величине вектора Бюргера. На рис. 1 показано строение краевой дислокации с нейтральной ступенькой (А) и с заряженной (В, С). Заряженная ступенька имеет меньшую высоту. От добавления к краю этой ступеньки иона знак заряда на ступеньке меняется на обратный. Отсюда следует, что величина заряда на ступеньке равна половине заряда иона. Если нейтральная ступенька могла образоваться в результате пересечения с другой дислокацией, то заряженная маленькая ступенька могла возникнуть только диффузионным путем в результате прихода или ухода

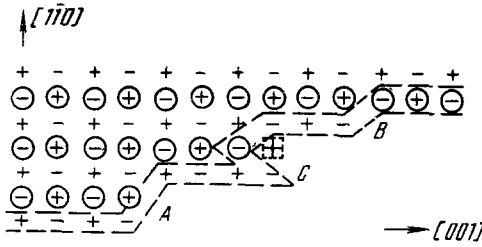


Рис. 1. Схема строения нейтральной (А) и заряженных (В, С) ступенек на дислокациях в кристаллах типа NaCl.

Плоскость рисунка совпадает с лишней полуплоскостью краевой дислокации, идущей вдоль нижнего края полуплоскости. Кругами обведены положения ионов, расположенных на $\frac{1}{2}b$ выше или ниже плоскости чертежа.

группы ионов обоего знака. Однако в обычных условиях при комнатной температуре подвижность вакансий в NaCl, в особенности анионных, весьма ограничена и такой путь появления ступенек маловероятен. Гораздо более вероятным представляется появление заряженного участка на дислокации в результате диссоциации нейтральной ступеньки на две заряженные. Диссоциация может произойти, если к нейтральной ступеньке подойдет или уйдет от нее какой-нибудь ион (С).

Как показали Бассани и Томсон²⁷, у дислокации могут оседать

с равной вероятностью как катионные, так и анионные вакансии, поскольку энергия их связи с ядром дислокации одинакова. Поэтому в чистых кристаллах на дислокациях должно быть одинаковое число положительно и отрицательно заряженных ступенек, и дислокации будут в целом электронейтральными. В реальном кристалле из-за присутствия примесей всегда имеются в избытке вакансии одного сорта. Оседание (захват при движении) этих вакансий на нейтральных ступеньках может быть наиболее вероятной причиной появления заряженной ступеньки на дислокации.

Эшелби, Ньюи, Прэтт и Лидиард²⁸ полагают, что и в чистых кристаллах дислокации должны иметь на себе избыточный заряд определенного знака. Эти авторы объясняют появление заряда «испарением» с края лишней полуплоскости тех или иных вакансий. Преимущественное испарение вакансий определенного типа определяется энергией образования соответствующих вакансий. Однако следует заметить, что в этой работе рассматривается кристалл, находящийся в термодинамическом равновесии. Поэтому теория Эшелби и др. вряд ли применима в случае деформации кристаллов при комнатной температуре. Работа Эшелби, Ньюи, Прэтта и Лидиарда сыграла большую роль для развития исследований заряженных дислокаций. Она стимулировала появление многочисленных экспериментальных и теоретических работ в этой области, хотя сама по себе является спорной. Эшелби и др.²⁸, исходя из результатов Мотта и Литтлтона²⁹, показавших, что в кристаллах типа NaCl энергия образования катионных вакансий меньше, чем анионных, а также данных Леховека³⁰ о распределении вакансий в объеме кристалла, пришли к выводу, что в NaCl на наружной поверхности и на внутренних поверхностях (на границах блоков и на цилиндрических поверхностях вокруг отдельных дислокаций) должен существовать электрический

заряд в тонком слое. Поскольку катионные вакансии образуются легче, чем анионные, они проникают с поверхности (или с дислокаций) в глубь кристалла, делая поверхность (дислокацию) положительно заряженной. Для сохранения электронейтральности под поверхностью (или вокруг дислокации) должен возникнуть слой из вакансий или примесей противоположного знака (дебай-хюккелевское облако).

Лифшиц и Гегузин³¹ считают неверным предположение Эшелби и др. о засасывании вакансий с поверхности в макромасштабе, так как это привело бы к тому, что наружная поверхность в значительной степени обеднялась бы ионами одного сорта. В связи с тем, что термодинамический потенциал нельзя варьировать отдельно по вакансиям разного знака, теряет смысл понятие энергии засасывания с поверхности тех или иных вакансий. Лифшиц, Косевич и Гегузин³² полагают, что заряд (скапливание вакансий одного знака) на наружной и внутренних поверхностях связан с различным характером взаимодействия ионов в этих слоях по сравнению с основным кристаллом. Из-за изменения энергии взаимодействия оказывается различной для разных вакансий равновесная концентрация, в результате чего вблизи поверхностей (и у дислокаций) появляется избыток вакансий одного знака.

Поверхностный и дислокационный заряды меняются с изменением кристаллографической грани, содержания примесей, температуры. При изменении направления дислокации должно меняться и распределение заряда вдоль дислокации. Действительно, как показали Косевич и др.³³, распределение вакансий в облаках Дебая — Хюккеля вдоль криволинейной (в частности, призматической) дислокации неравномерное. При этом заряд на дислокации не компенсируется зарядом облака. Компенсация, необходимая для электронейтральности кристалла, достигается за счет образования зарядов противоположного знака на других дефектах в объеме кристалла. Заряженными могут быть ступеньки как на краевых, так и на винтовых и смешанных дислокациях. Переносить через кристалл заряд могут только краевые и смешанные дислокации, так как при движении краевых дислокаций (и краевых компонент у смешанных) нет чередования знаков ионов и заряженная ступенька движется вместе с дислокацией. Винтовые дислокации заряд сквозь кристалл не несут, так как при их движении происходит чередование ионов разного знака и знак заряда на ступеньке все время меняется. Заряженная ступенька на винтовой дислокации может двигаться только вдоль дислокации. Пространственные схемы заряженных ступенек на краевых и винтовых дислокациях приводятся в работе³⁴.

Вокруг заряженных дислокаций собирается облако из вакансий или примесей, компенсирующих заряд. Браун³⁵ рассчитал потенциал такой дислокации, заряд на дислокации и силу, действующую на единицу длины дислокации для поддержания ее движения.

2.2. Экспериментальные работы

Первыми экспериментальными работами, где появление электрического заряда при деформации связывается с движением заряженных дислокаций, явились работы Фишбаха и Новика^{36, 37}, а также Каффина и Гудфеллоу¹².

Вскоре определились два направления в исследовании заряженных дислокаций: 1) при возникновении и движении в процессе деформации свежих дислокаций, 2) при колебательном движении состаренных дислокаций относительно облака примесей. Каждое из этих направлений обладает своими преимуществами и недостатками. Преимуществом первого

направления является то, что наблюдается именно тот заряд, который дислокации приобретают в процессе деформации. Недостаток этих экспериментов заключается в трудности определения направления смещения дислокаций, т. е. их механического знака, что весьма существенно для правильной трактовки знака потенциала, появляющегося на поверхности образца. Второе направление лишено этого недостатка, так как в этих опытах наблюдается движение дислокаций известного механического знака. Здесь заранее вводятся избыточные дислокации одного механического знака путем изгиба образцов. Однако уже имеющееся облако примесей вокруг колеблющихся дислокаций иногда может мешать выявлению полного заряда. Обе серии экспериментов дополняют друг друга.

В работах ^{36, 37, 12} получены прямые доказательства существования заряда на дислокациях с использованием различных способов фиксации заряда. Приводятся факты относительно механизма появления заряда на дислокациях. Изучено, как влияют на эффект Степанова изменения температуры, наличие примесей в кристаллах, наложение электрического поля и облучение рентгеновскими и γ -лучами. Предлагаются способы оценки плотности заряда на дислокациях, а также некоторых других количественных характеристик по данным эксперимента. Изложим результаты всех этих исследований.

2.2.1. Электрический заряд на поверхности и заряженные дислокации. Первая попытка обнаружения заряда на дислокациях была предпринята Спраулом ³⁸. Предположив, что внешнее электрическое поле должно взаимодействовать с зарядом на дислокациях и вызывать их движение, Спраул ожидал, что под влиянием электрического поля кристалл начнет деформироваться. Он прикладывал постоянное поле к изогнутому кристаллу LiF. По действию электрического поля кристалл слегка распрямлялся. О вызванной полем деформации судили по смещению конца распрямляемого кристалла. Положим, что сила F , действующая со стороны поля E на дислокацию с плотностью заряда q , определяется выражением

$$F = Eq = \frac{-q^2 \mathfrak{k}^2}{\varepsilon} r \left(\ln \frac{\mathfrak{k}r}{2} + 0,0772 \right), \quad (1)$$

где $\mathfrak{k}^2 = 8\pi e^2 N_\alpha / \varepsilon kT$ (N_α — число катионов в 1 см^3 , ε — диэлектрическая постоянная, r — путь, проходимый дислокацией, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура), Спраул оценил плотность заряда на дислокациях в исследованном им кристалле. Она оказалась равной $2 \cdot 10^{-3} \text{ CGSE/см}$. Движение дислокаций наблюдалось также и под влиянием переменного электрического поля ³⁹. Швенсфайер и Эльбаум ⁴⁰ обнаружили движение под действием электрического поля (и дополнительного нагревания) целой стенки дислокаций, составляющих границу двух разориентированных блоков. С изменением знака поля менялось направление смещения границы. Смещение достигало 115 мкм . При температурах $560\text{—}640^\circ \text{C}$ знак поля не влиял на направление смещения границы. Эти температуры соответствуют, по мнению авторов, изоэлектрическому интервалу температур, когда заряд на дислокациях отсутствует (нет избытка вакансий одного сорта). По направлению смещения границы установлено, что ниже 560°C граница заряжена отрицательно, а выше 640°C — положительно.

Швидковский и др. ⁴¹ и Загоруйко ^{42, 43} наблюдали движение одиночных дислокаций под действием внешнего электрического поля. Если поместить кристаллы LiF и NaCl в травитель ⁴¹, то при воздействии поля 6 кВ в течение 20 мин обнаруживаются следы движения дислокаций. Загоруйко определил минимальное поле, способное сместить дислокации

в LiF: в среднем оно равняется около 10^3 в/см, но может быть несколько больше или меньше в зависимости от жесткости кристалла. В кристаллах с меньшим пределом текучести дислокации двигались на большие расстояния в меньших электрических полях. Чем выше электрическое поле, тем большее число дислокаций находится в движении. Число движущихся дислокаций и длина их пробега увеличиваются при увеличении длительности времени действия поля. Однако после трехкратного действия поля дислокации, как правило, прекращают свое движение, становясь закрепленными. Наблюдение за направлением движения дислокаций относительно направления поля позволило определить знак заряда на дислокациях. В одном и том же кристалле наблюдалось движение как положительно, так и отрицательно заряженных дислокаций. Загоруйко отмечает, что двигаются только краевые дислокации.

Блистанов, Сойфер и Шаскольская⁴⁴ дополнили опыты по наблюдению за движением одиночных дислокаций в кристаллах NaCl и LiF измерением внутреннего трения при частотах 5 кгц и 1 гц в образце, находящемся в конденсаторе с внутренним полем 10 кв/см. Наложение электрического поля вызывало резкое возрастание внутреннего трения. Это явление объясняется авторами уменьшением закрепленности дислокаций из-за оттягивания от них внешним

полем заряженных облаков. При снятии поля внутреннее трение падало, причем после многократного включения и выключения поля скорость возврата внутреннего трения уменьшалась. Об оттягивании облаков от дислокаций свидетельствует также смещение при наложении электрического поля пика внутреннего трения в сторону более низких температур⁴⁵.

Наблюдение движения отдельных дислокаций под влиянием электрического поля является прямым доказательством существования заряда на дислокациях. Более косвенным, но все же убедительным свидетельством заряженности дислокаций является обнаружение электрического заряда в одиночных линиях скольжения. Гоудфрой⁴⁶ наблюдал заряд в линиях скольжения с помощью колеблющегося зонда, а Сосье и Дюшюи^{47, 48, 49} — по осаждению электрочувствительных порошков (главным образом смеси серы и сурика). Ранее подобные порошки уже применялись для выявления заряда на поверхности деформируемых образцов^{50, 51}. Сосье и Дюшюи изучали кристаллы LiF, NaCl, KCl, KBr, MgO. Для получения одиночных сдвигов монокристаллы LiF облучались γ -лучами. Средняя часть кристаллов отжигалась при невысокой температуре (250—300° С) для локального размягчения. Именно в размягченной части кристаллов появлялись одиночные сдвиги при сжатии, за которыми следили с помощью проходящего поляризованного света. Картина напряжений свидетельствовала о присутствии в этих линиях скольжения источников дислокаций (рис. 2), по обе стороны от которых располагались дислокации противоположного механического знака. Методом ксерографии обнаружен отрицательный заряд вблизи источника и положительный заряд вдали от источника. Это значит, что в исследованном кристалле LiF движущиеся дислокации несут положительный заряд, оставляя отрицательный заряд в области источника дислокаций.

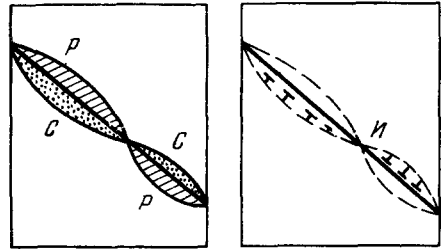


Рис. 2. Схема распределения напряжений (а) и дислокаций (б) вдоль одиночного следа скольжения в кристалле LiF.

P — область растягивающих напряжений, *C* — область с напряжениями сжатия, *I* — источник дислокаций (по⁴⁹).

Связь заряда на поверхности с подошедшими к поверхности заряженными дислокациями подтверждается сопоставлением поверхностного заряда с движением дислокаций при деформации. Подобные опыты проводились Руэдой и Декейзером⁵² и Кишшем⁵³ на кристаллах NaCl при деформации сосредоточенной нагрузкой. Руэда и Декейзер использовали два способа фиксирования электрического сигнала, возникающего от удара индентором. В одном случае на поверхности NaCl, противоположной ударяемой, находился золотой электрод, который соединялся с усилителем и осциллоскопом (рис. 3, а). В этом случае индентором служила алмазная пирамида. Во втором случае возникающий в кристалле заряд передавался в электрический контур непосредственно через индентор, сделанный из стали (рис. 3, б). Сопоставление электрического сигнала с распределением дислокационных ямок травления на поверхности NaCl, противоположной ударяемой, показало, что на этой грани почти всегда

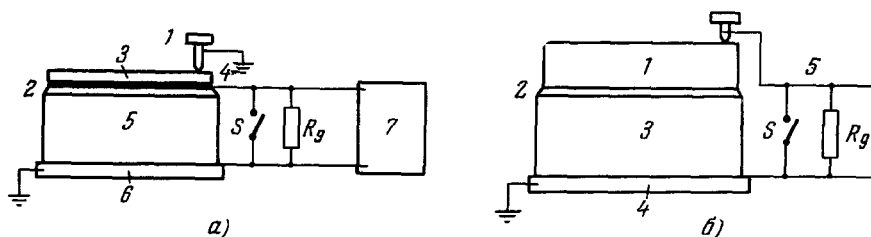


Рис. 3. Схема опыта Руэды и Декейзера⁵² по наблюдению электрического заряда, появляющегося при действии сосредоточенной нагрузки.

Цифры означают: на а) 1 — индентор, 2 — клей (аралдит), 3 — кристалл, 4 — электрод (золотая пленка), 5 — стеклянная подложка, 6 — предметный столик, 7 — электрометр; б) 1 — кристалл, 2 — клей (аралдит), 3 — стеклянная подложка, 4 — предметный столик, 5 — провод к электрометру.

обнаруживаются новые дислокационные ямки травления, которые располагаются в виде узора, являющегося проекцией дислокационной розетки. Если кристалл положить на металлическое кольцо (заземленное), в центре которого помещается электрод, то на этом электроде после удара индентором о верхнюю грань появляются то положительный, то смешанный (вначале положительный, а потом отрицательный) сигналы. Травление нижней поверхности показало, что положительный сигнал наблюдается тогда, когда деформация происходит у нижней поверхности кристалла (как при трехточечном изгибе), т. е. когда дислокации движутся от электрода внутрь кристалла. Отрицательный сигнал появляется тогда, когда распределение дислокаций соответствует «проекции» дислокационной розетки, возникшей на верхней грани (т. е. когда дислокации идут к электроду). При смешанном электрическом сигнале наблюдается смешанное распределение дислокаций.

Все вышеизложенное дает основание полагать, что заряд на поверхности щелочно-галогидных кристаллов, появляющийся в процессе деформации, действительно связан с движением заряженных дислокаций.

2.2.2. Поведение заряда при различных способах деформации. Эффект Степанова изучался при различных способах деформации: при сжатии, изгибе, действии сосредоточенной нагрузки, при продольных и изгибных колебаниях. Объектом исследования служили кристаллы NaCl, LiF, KCl, KBr, MgO, AgCl. В первых трех способах эффект обуславливали свежие дислокации, а в последних двух — состаренные дислокации. Как показали опыты на сжатие кристаллов NaCl^{36, 37, 53-55}, электрический заряд появляется в местах с неоднородной деформацией (например, в области с локализованным скольжением),

если внешнее напряжение отвечает пределу текучести. Если кристалл выдержать под постоянной нагрузкой, то заряд быстро уменьшается и через несколько минут исчезает совсем. Если же после появления заряда нагрузку снять, то заряд на поверхности исчезает за доли секунды. Каффин и Гудфеллоу^{12, 54, 55} обнаружили, что знак и величина заряда зависят от очень многих причин: от чистоты кристалла, температуры

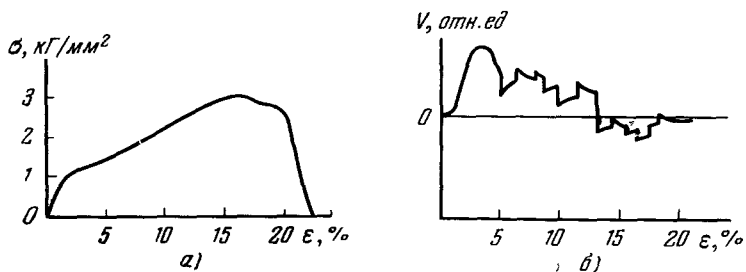


Рис. 4. а) Кривая деформации кристалла LiF (скорость деформации $5 \cdot 10^{-3}$ мм/сек); б) изменение потенциала на торцах образца в процессе сжатия (по⁵⁶).

опыта, напряженного состояния образца, от входного сопротивления контура, включающего электрометр, от высоты образца, от скорости нагружения и др. Заряд на поверхности увеличивается с ростом степени и скорости деформации, причем это изменение происходит неравномерно. Как показал Дююи⁴⁹, в процессе деформации появляются резкие всплески или падения заряда. Спады заряда (с быстрым восстановлением до предыдущего уровня) соответствовали прохождению скольжения сквозь весь образец (появлению пачки сдвигов), а всплески — вступлению новой системы скольжения. Иногда в процессе сжатия при продольном изгибе наблюдались постоянные флуктуации заряда от положительного к отрицательному знаку. Неодинаковое поведение заряда при сжатии фтористого лития обнаружено также Мартышевым⁵⁶ (рис. 4). Скачки потенциала происходили в момент появления световых вспышек в кристалле, которые автор связывает с возникновением трещин.

Более одинаковым было поведение заряда при деформации изгибом. На рис. 5 показана схема опытов Каффина и Гудфеллоу по знакопеременному изгибу^{54, 55}. Образцы в этих опытах имели вид бруска с впаянным посередине электродом. Заряд определялся на наружном и центральном электродах. Поверхность оказалась положительно заряженной. Положительный заряд на наружных поверхностях с максимальными напряжениями авторы объясняют движением положительно заряженных дислокаций от нейтральной линии к поверхности образца. Вызывает сомнение, однако, предположение Каффина и Гудфеллоу о том, что дислокации движутся из наименее напряженных участков (от нейтральной линии) в сильно искаженные области (к растянутой или сжатой поверхности). Известно, что дислокации движутся от своих источников⁵⁷. Это значит, что в опытах Каффина и Гудфеллоу дислокации несли на себе отрицательный заряд. Позднее авторы сами пришли к такому выводу⁵⁸.

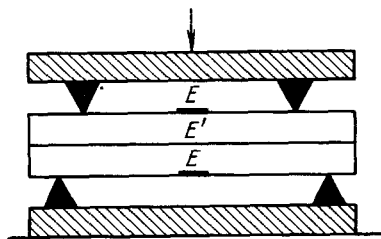


Рис. 5. Схема опытов Каффина и Гудфеллоу для изучения появления электрического сигнала при изгибе кристалла (по¹²).
E и E' — электроды.

Особенности поведения электрического сигнала при действии сосредоточенной нагрузки на кристаллы NaCl описаны Руэдой и Декейзером ^{52, 59-62}, а также Кишшем ⁵³, а на кристаллы AgCl — Мак-Гованом ⁶³ и Соноике ⁶⁴. Эти опыты позволили увязать поверхностный потенциал с движением заряженных дислокаций (см. предыдущий раздел), а также дали обширный материал о влиянии на эффект Степанова примесей, температуры и т. д., о чем будет сказано в дальнейшем. Здесь же мы отметим, что, как выяснил Соноике ⁶⁴, электрический сигнал от удара индентором может быть различной формы — в виде резких пиков или в виде пологих максимумов в зависимости от характера движения дислокаций в кристалле. Резкие пики автор связывает с большими перемещениями дислокаций, а пологие максимумы — с небольшими смещениями дислокаций относительно облака примесей.

Изучение поведения электрического потенциала при колебании дислокаций относительно облака примесей (вакансий) проводили главным образом бельгийские ученые Амелинкс, Декейзер, Венник, Ремаут,

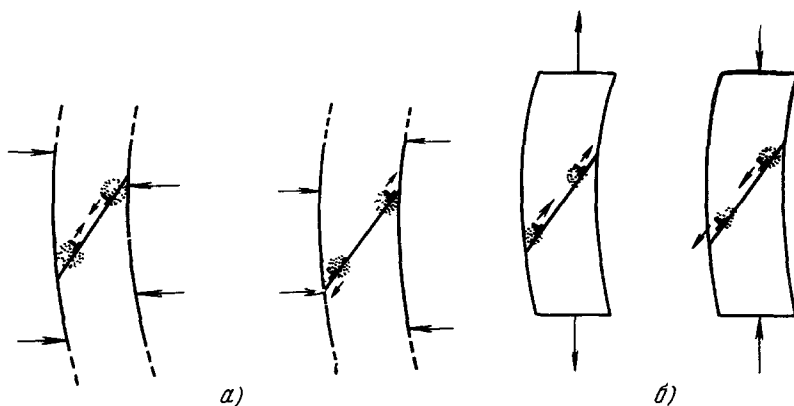


Рис. 6. Схема движения дислокаций относительно окружающего облака с компенсирующим зарядом при знакопеременном изгибе (а) (по ⁶⁵) и при продольных колебаниях (б) (по ⁶⁶).

Струмане и Де-Батист. Эти авторы исследовали электрический эффект в NaCl при циклическом нагружении с малой амплитудой деформации. Образцы предварительно изгибались для введения избытка дислокаций одного механического знака. Авторы предполагали, что при деформации изгибом эти дислокации остаются электронейтральными и представляют собой заряженные ступеньки, к которым стянуты облака вакансий (примесей) с противоположным зарядом. При циклической деформации (знакопеременный изгиб ^{16, 65-68} или сгибание — разгибание ⁶⁹⁻⁷¹ с малой амплитудой деформации, когда действующее скальвающее напряжение не превышает предела текучести) должно иметь место лишь небольшое смещение дислокаций относительно окружающего облака, т. е. должно происходить колебание диполя дислокация — облако (рис. 6). При усилении изгиба дислокации должны двигаться к центру образца (рис. 6, а), а при разгибании — от центра (рис. 6, б), т. е. при циклической деформации знак заряда на поверхности должен периодически меняться. Действительно, эти авторы наблюдали периодическое изменение электрического заряда на поверхности NaCl при циклической деформации с частотой 10—10 000 гц (рис. 7).

Укажем на некоторые особенности поведения электрического сигнала при циклической деформации¹⁶:

1) Амплитуда сигнала падает при испытании, а отдых восстанавливает сигнал; падение сигнала объясняется постепенным уменьшением дипольного момента дислокация — облако из-за размазывания облака по всему пути движения дислокаций. Отдых снова собирает облако в одно место.

2) Электрический сигнал наблюдается при амплитудах деформации выше определенного критического значения (ответающего началу движения дислокаций), а по мере увеличения амплитуды сигнал быстро растет (увеличивается дипольный момент дислокация — облако).

3) Между деформацией и электрическим сигналом имеется сдвиг по фазе, так что начало горизонтального участка электрического сигнала совпадает с максимумом деформации. Этот сдвиг по фазе не зависит от частоты. Сдвиг по фазе электрического сигнала относительно сигнала механических колебаний объясняется неравномерностью движения дислокаций. В момент, когда дислокация приходит в движение, появляется электрический сигнал. Движение дислокации продолжается до достижения максимального напряжения (деформации), а при последующем снижении напряжения дислокации останавливаются, но заряд имеет максимальное значение (горизонтальный участок сигнала), отвечающее максимальному дипольному моменту. Снижение заряда начинается при достижении критического скальвающего напряжения обратного знака.

4) Электрический сигнал имеет плоские максимумы и минимумы, причем ширина плоского участка уменьшается с увеличением амплитуды деформации, так как при больших деформациях дислокации дольше находятся в движении и меньше стоят на месте при том же режиме колебаний. При этом соответственно уменьшается сдвиг по фазе между электрическим и механическим сигналами (ибо сдвиг по фазе определяется временем остановки дислокаций).

5) На противоположных сторонах образца наблюдается заряд одного знака, т. е. дислокации от сжатой и растянутой сторон движутся одновременно от поверхности или к поверхности. Этот факт указывает на то, что наблюдаемый эффект не пьезоэлектрического происхождения, ибо в последнем случае заряд на противоположных сторонах был бы разным.

6) Сопоставление знака механических колебаний и знака электрического сигнала позволяет составить заключение о знаке заряда дислокаций. Дислокации в исследованных авторами¹⁶ образцах несли положительный заряд.

При продольных колебаниях образцов NaCl⁶⁶ (деформация сжатие — растяжение) заряд на противоположных сторонах образца имеет противоположный знак, т. е. в этих опытах дислокации одного механического знака должны двигаться в одну и ту же сторону (рис. 6, б). В этих опытах установлено, что появление электрического сигнала соответствует скальвающему напряжению 75 Г/мм^2 , т. е. пределу текучести NaCl.

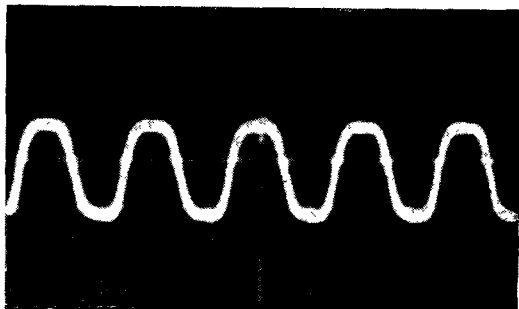


Рис. 7. Форма электрического сигнала, появляющегося на боковой поверхности кристалла NaCl при циклической деформации (по⁶⁵).

Электрический сигнал появляется на поверхности образцов и при импульсном нагружении^{66, 67} (импульсы одинакового и чередующегося знаков). Продолжительность импульса при одной и той же амплитуде существенным образом влияет на величину электрического сигнала⁶⁸: чем короче время действия импульса, тем заряд меньше. При деформировании импульсами одинаковой амплитуды и длительности (чередующегося знака) амплитуда электрического сигнала постепенно падает и через 10—12 циклов достигает равновесного значения. Если после этого повысить амплитуду механического импульса, то форма электрического сигнала внезапно и резко меняется. Предполагается, что уменьшение со временем амплитуды электрического сигнала связано с постоянным закреплением дислокаций, а сложная форма сигнала в момент увеличения амплитуды деформации — с прорывом дислокаций сквозь барьер (точки закрепления). Заряд в этих опытах появлялся при напряжениях, меньших предела текучести, а знак заряда соответствовал отрицательно заряженным дислокациям. Однако в опытах с большими амплитудами деформации иногда наблюдалось обращение знака заряда. С этим явлением связывается вступление в действие новых систем скольжения.

Струмане и Де-Батист⁶⁹ подробно исследовали зависимость электрического сигнала от амплитуды деформации. Изучено также влияние амплитуды деформации на резонансную частоту и логарифмический декремент затухания. Изменение декремента с амплитудой деформации отображает скорость перераспределения облака примесей вокруг колеблющихся дислокаций. Обнаруженное возрастание декремента со степенью деформации указывает на убыстрение «размазывания» облака по пути движения дислокаций.

Изучение появления заряда при различных способах деформирования привело большинство авторов к заключению, что дислокации становятся заряженными во время движения из-за оседания на них (или на их ступеньках) вакансий, встречающихся на пути движения. Одним из доказательств такого механизма является обнаруженное Кишшем¹⁴ уменьшение в процессе деформации под постоянной нагрузкой концентрации вакансий. В таком случае знак заряда должен определяться знаком заряда встречных вакансий. Поскольку в опытах наблюдался суммарный эффект во всем объеме кристалла, должно иметь значение преобладание вакансий одного сорта. В реальном кристалле, содержащем различные примеси, концентрация вакансий определяется концентрацией примесей (в основном двухвалентных катионных или анионных добавок). Поэтому макрочаряд в реальных кристаллах должен зависеть от присутствующих примесей. Влияние примесей, а также облучения на эффект Степанова рассмотрено в многочисленных работах, результаты которых излагаются в следующем разделе.

2.2.3. Влияние примесей и облучения на заряд при деформации. Примеси (двухвалентные) оказывают влияние как на напряжение, отвечающее появлению заряда, так и на величину и знак заряда. Влияние примесей на напряжение, вызывающее появление заряда, связано с упрочняющим действием их, снижающим подвижность дислокаций в кристаллах. Каффин и Гудфеллоу наблюдали подобное влияние примесей CaCl_2 и SrCl_2 в хлористом натрии¹². Добавление анионных примесей (ионов OH^- ⁵⁸, двуокиси натрия Na_2O_2 ^{52, 53, 60, 72, 73}) к кристаллам NaCl делает дислокации в них положительно заряженными, а добавление катионных примесей (CdCl_2) — отрицательно заряженными^{52, 53, 60, 72}. Различный знак заряда на дислокациях в опытах разных авторов мог быть связан, по-видимому, с различным составом этих кристаллов.

В случае кристаллов AgCl добавление ионов серы S^{2-} вызывает положительный заряд на дислокациях, а ионов кадмия Cd^{2+} — отрицательный⁶⁴. Присутствие ионов Mg^{2+} в кристаллах LiF⁶⁰ усиливает отрицательный заряд на дислокациях, причем чем выше концентрация примеси, тем больший сигнал получается при деформации в соответствии с количеством порожденных примесью вакансий.

Если сравнить кристаллы KCl, NaCl, LiF, то при одной и той же деформации поверхностный заряд в последних кристаллах оказывается гораздо больше^{67, 73}. Это может быть связано с тем, что в более жестких кристаллах, обладающих более высокой энергией решетки, примеси сильнее связываются с узлами решетки, чаще заполняют узлы и поэтому вызывают появление большего количества вакансий, компенсирующих заряд двухвалентной примеси.

Избыточные вакансии вводятся не только от добавления примесей, но и в результате облучения кристаллов рентгеновскими и γ -лучами^{49, 62, 74}, создающими в кристаллах центры окраски. Однако поскольку центры окраски в щелочно-галогидных кристаллах являются электрически нейтральными, в кристаллах сразу после облучения дислокации имеют тот же заряд, что и до облучения. Лишь после отжига дислокации в облученных кристаллах обнаруживают изменения: если до облучения дислокации были отрицательно заряжены, то после облучения и отжига они приобретают положительный заряд, а если дислокации и до облучения были положительно заряженными, то после отжига вслед за облучением положительный заряд увеличивается*). Ослабление отрицательного заряда и усиление положительного в этих опытах связано с разрушением при отжиге *F*- и *M*-центров, в результате чего освобождаются положительно заряженные анионные вакансии.

2.2.4. Влияние температуры на заряд дислокаций. Нагревание кристаллов до или в процессе деформации оказывает существенное влияние на состояние примесей в кристаллах, а следовательно, и на концентрацию вакансий, связанных с этими примесями. В связи с различным составом испытуемых кристаллов результаты разных авторов по изучению влияния температуры на заряд дислокаций оказались различными. Каффин и Гудфеллоу¹², не зная знака заряда на дислокациях в NaCl, обнаружили, что в их кристаллах заряд примерно одинаков до 180° С, а с повышением температуры падает и исчезает совсем при 250° С. В опытах Дэвиджа⁷⁶ (деформация продольными колебаниями) дислокации ниже 400—550° С имеют отрицательный заряд, а выше — положительный. Наиболее подробное влияние температуры на заряд дислокаций изучили Струмане и Де-Батист⁷⁰. Они деформировали кристаллы NaCl продольными колебаниями при температурах —193 ÷ 600° С. В этих опытах до 250° и выше 600° С дислокации были положительно заряжены, а между этими температурами отрицательно заряжены. Температуры 250° и 600° С — изоэлектрические точки. Интересно отметить, что первая изоэлектрическая точка проявляется и при изучении электропроводности. Как показали Дрейфус и Новик⁷³, на кривой зависимости проводимости от температуры при 250° С имеется разрыв. Положительный заряд на дислокациях при низких температурах Струмане и Де-Батист связывают с захватом движущимися дислокациями положительно заряженных анионных вакансий, которые имеются в избытке благодаря более низкой энергии их образования по сравнению с анионными вакансиями. При низких температурах примеси не оказывают влияния на

*) Наблюдались случаи неравномерного поведения величины и знака заряда при постепенном повышении температуры отжига⁶².

концентрацию вакансий, так как они находятся в виде частиц осадка, внедренных в решетку NaCl. С повышением температуры примеси начинают растворяться и освобождающиеся двухвалентные катионы занимают места ионов Na^+ , одновременно вызывая появление вакансий Na^+ для компенсации лишнего заряда катиона примеси. Эти Na^+ -вакансии, захватываемые дислокациями, и определяют снижение общего положительного заряда и появление отрицательного заряда на дислокациях. Появление положительного заряда выше второй изоэлектрической точки обусловлено, по мнению Смолуховского, снижением при высоких температурах числа свободных вакансий в решетке.

Влияние температуры на заряд дислокаций в кристаллах AgCl исследовал Мак-Гован⁶³. Деформирование он производил серебряным

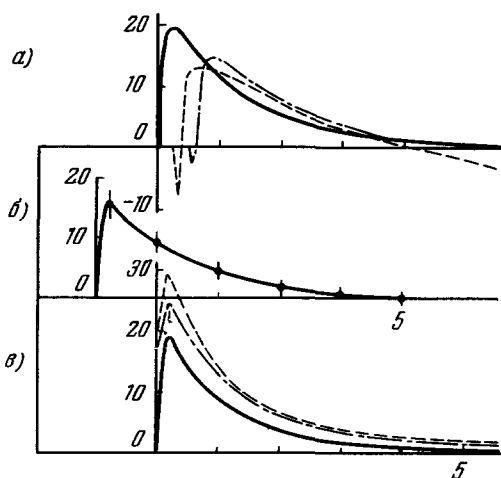


Рис. 8. Сигналы, полученные с образца NaCl толщиной 1 мм.

а) Без наложения электрического поля; б), в) при приложении электрического поля 120 в к нижнему электроду (б) +120 в, в) -120 в). Сплошными линиями на рис. б) и в) отмечены сигналы, соответствующие действию поля в течение 10 мин, пунктирными линиями — в течение 270 мин, а сигналы, отмеченные штрих-пунктирными линиями, получены спустя 10 мин после снятия поля (по²⁶).

конусом, который служил электродом, обнаруживающим сигнал. Опыты проводились при температурах от -56 до 140°C . При низких температурах заряд был отрицательным. С повышением температуры заряд падал, и при температурах от 70° до 140°C (в зависимости от степени чистоты кристалла) заряд отсутствовал. При дальнейшем повышении температуры сигнал менял знак на обратный, отвечая положительно заряженным дислокациям. При продолжении роста температуры положительный сигнал увеличивался. Отрицательный заряд на дислокациях при температуре ниже изоэлектрической точки Мак-Гован объясняет захватыванием дислокациями избыточных катионных вакансий. Снижение заряда с приближением к изоэлектрической точке связывается с появлением межузельных ионов

Ag^+ (с увеличением числа дефектов Френкеля), которые захватываются движущимися дислокациями. Когда количество положительно заряженных ступенек сравняется с числом отрицательно заряженных, дислокации становятся электрически нейтральными. Появление положительного заряда и увеличение его с ростом температуры может быть связано, по мнению Мак-Гована, с дополнительным отрывом от дислокаций вакансий серебра. Изучалось влияние закалки образцов NaCl на заряд дислокаций. В «чистых» кристаллах закалка не влияла на знак заряда^{58, 73}, а в кристаллах с примесью ионов OH^- знак заряда после закалки менялся на обратный⁵⁸.

2.2.5. Влияние внешнего электрического поля на появление заряда при деформации. Опыты с наложением внешнего постоянного электрического поля проводил Руэда²⁶. Заряд исследовался при деформации сосредоточенной нагрузкой спустя различное время после начала действия поля. На рис. 8 показана форма электрического сигнала при отсутствии и наличии объемной поляризации. Видно, что внешнее поле оказывает влияние на заряд,

появляющийся при ударе индентором. Если прикладываемый электрический потенциал совпадал по знаку с возникающим на этой стороне образца зарядом, то сигнал от удара индентором в результате наличия объемной поляризации увеличивался (рис. 8, б). На величину сигнала в этих опытах оказывала влияние толщина образца: чем толще образец, тем больше была отрицательная часть сигнала. На основании полученных результатов Руэда заключил, что обнаруженная взаимосвязь объемной поляризации и электрического эффекта от удара индентором свидетельствует о том, что деформация искажает объемную поляризацию.

Наблюдаемый электрический эффект связан, по его мнению, с переносом дислокациями заряженных дефектов. Эти заряженные дислокации взаимодействуют с заряженными слоями кристалла у отрицательного электрода.

2.2.6. Оценка плотности заряда и других количественных характеристик кристалла. Во многих экспериментальных работах авторы приводят количественные данные о плотности заряда на дислокациях, об энергии образования катионных и анионных вакансий и т. д. Очень простой способ определения плотности заряда на дислокациях предлагает Мак-Гован⁶³ для случая деформации сосредоточенной нагрузкой. Плотность заряда оценивается по величине электрического сигнала и глубине вмятины от удара индентором. Если глубину вмятины поделить на вектор Бюргера дислокаций, то получается приблизительное число порожденных индентором дислокационных петель. Общая длина порожденных дислокаций находится как произведение числа дислокаций на длину краевого участка дислокационной петли, которая принимается равной приблизительно половине толщины кристалла. По измеренному потенциалу V находится общий заряд $Q = VC$, где C — емкость, равная $\epsilon S/4\pi d n\phi$ (ϵ — диэлектрическая постоянная, S — площадь пластинки, d — расстояние, которое прошли дислокации). Плотность заряда находится как частное от деления полного заряда Q на общую длину дислокационных линий (вернее, их краевых компонент). В кристаллах хлористого серебра с 0,01% двухвалентных примесей плотность заряда на дислокациях оказалась равной $7,65 \times 10^{-6}$ CGSE/см.

Струмане и Де-Батист предлагают способ вычисления плотности заряда на дислокациях при деформации продольными колебаниями⁷⁰. Если кристалл имеет вид, представленный на рис. 9, то после изгиба и последующего циклического нагружения на поверхности образца появится заряд, обусловленный дислокациями, лежащими только в поверхностных слоях (например, в слое $|z| > z_m$). Пусть образец деформируется с амплитудой γ , γ_m — деформация, при которой становится заметным заряд на поверхности. Тогда z_m связано с амплитудой деформации следующим образом:

$$\frac{z_m}{c} = \frac{\gamma_m - \gamma_f}{\gamma - \gamma_f}, \quad (2)$$

где

$$\gamma_f = -\gamma_m \left[\frac{\gamma - \gamma_m}{(1 - 2\Delta f/f)\gamma - \gamma_m} - 1 \right]; \quad (2')$$

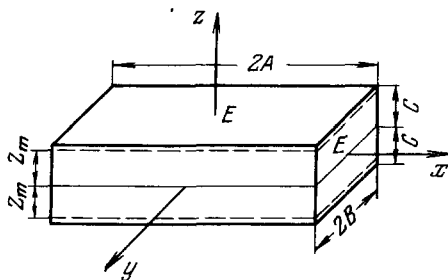


Рис. 9. Схема Струмане и Де-Батиста⁷⁰ для вычисления плотности заряда на дислокациях.

$\Delta f/f$ — относительное изменение резонансной частоты, отвечающее деформации γ .

Если Λ — плотность избытка дислокаций одного механического знака, введенных изгибом, m — число избыточных ступенек одного электрического знака на единице длины дислокации, то единица объема будет иметь заряд $\Lambda m q$. При смещении дислокации относительно компенсирующего облака примесей (вакансий) на расстояние l возникнет дипольный момент, равный для единицы объема

$$\mathbf{P} = \frac{d\mathbf{M}}{dv} = \Lambda m q l. \quad (3)$$

На поверхности кристалла, отстоящей от диполя на расстоянии r , возникнет потенциал

$$V = \frac{1}{\epsilon} \int_S \frac{P_n dS}{r} + \frac{1}{\epsilon} \int_v \frac{-\operatorname{div} \mathbf{P}}{r} dv, \quad (4)$$

где P_n — нормальная (относительно поверхности кристалла) компонента \mathbf{P} . Согласно вышеуказанным предположениям

$$\begin{aligned} \mathbf{I} &= \alpha (|z| - z_m) \mathbf{u} & \text{для } |z| > z_m, \\ \mathbf{I} &= 0 & \text{для } |z| \leq z_m. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь α — коэффициент пропорциональности, \mathbf{u} — единичный вектор в направлении скольжения. Если l_0 — среднее удлинение дислокационной дуги при $z = C$, то $\alpha = l_0 / (C - z_m)$. Как показали Ниблетт и Уилкс⁷⁷, максимальное удлинение дислокационной дуги длиной L при деформации γ равняется $\gamma L^2 / 4b$ (b — вектор Бюргерса). Положив l_0 равным $2/3$ этой величины, Струмане и Де Батист получают

$$\alpha = \frac{1}{6} \frac{\gamma L^2}{b(C - z_m)}. \quad (6)$$

Экспериментально измеряется разность потенциалов между двумя точками на поверхности кристалла (например, между E и E' , рис. 9). Подставляя $\Lambda = \sqrt{2}/Rb$ (согласно¹⁹ и с учетом того, что в NaCl плоскости скольжения $\{110\}$, R — радиус изгиба образца) и комбинируя (3)–(6), получают

$$V_E - V_{E'} = \frac{1}{6\epsilon} \frac{qL^2}{Rb^2} \gamma I, \quad (7)$$

где q — заряд единицы длины дислокации, γ — деформация, измеренная при $z = C$, а

$$I = \frac{1}{C - z_m} \int_{v'} \left(\frac{1}{r_E} - \frac{1}{r_{E'}} \right) dv - \int_{S'} \left(\frac{1}{r_E} - \frac{1}{r_{E'}} \right) dS, \quad (8)$$

v' — часть объема кристалла для $|z| > z_m$, а S' отвечает двум граням кристалла, перпендикулярным оси z .

Подставив в (7) экспериментальные значения $2A = 3,3$ см, $2B = 1$ см, $2C = 0,17$ см, $R = 8$ см, $\gamma = 0,826 \cdot 10^{-5}$, $\gamma_m = 0,024 \cdot 10^{-5}$, $\Delta f/f = 6,93 \cdot 10^{-2}$, $L = 5,47 \cdot 10^{-4}$ см⁶⁹ и $V_E - V_{E'} = 708$ мв, Струмане и Де-Батист нашли $q = 1 \cdot 10^{-3}$ CGSE/см, что соответствует $4,2 \cdot 10^6$ избыточных ступенек на см.

Струмане и Де-Батист, пользуясь теорией Брауна³⁵, вычислили на основании собственных экспериментальных данных свободную энергию образования катионных вакансий в кристаллах NaCl. Как показал Браун,

потенциал в объеме кристалла вдали от поверхности и дислокаций в области собственной и псевдособственной проводимости равен

$$V_{\infty} = \frac{1}{2e} (g_+ - g_-) \quad (9)$$

(e — заряд электрона, g_+ и g_- — собственная энергия образования катионных и анионных вакансий соответственно). Заряд на дислокациях Q связан с V_{∞} следующим соотношением:

$$Q = -\frac{eV_{\infty}}{2K_0(a)}, \quad (10)$$

где K_0 — функция Бесселя в обозначении Ватсона ⁷⁸, a — параметр решетки. Поскольку $g_{\pm} = g_{\pm}^0 - kT \lg A_{\pm}$ ¹⁸ (g_{\pm}^0 соответствуют 0° К), $(A_+ A_-)^{1/2} = 22,2$ ⁷⁵, $A_+ = 7,6$ ⁷⁶, $K_0(a) = 0,065$ при концентрации примесей $5 \cdot 10^{-5}$, то для $q = 1,45 \cdot 10^3$ CGSE/см (взято из эксперимента) получается

$$g_-^0 - g_+^0 = 0,26 \pm 0,12 \text{ эв},$$

а так как согласно ⁷⁵ $g_-^0 + g_+^0 = 2,12 \pm 0,06 \text{ эв}$, то

$$g_+^0 = 0,93 \pm 0,09 \text{ эв} \quad \text{и} \quad g_-^0 = 1,19 \pm 0,09 \text{ эв}.$$

Дэвидж оценил также g_+^0 для NaCl по температуре перехода знака заряда на дислокациях ⁷⁶: $g_+^0 = 0,95 \pm 0,1 \text{ эв}$.

Эшелби и др. ²⁸ полагают, что электростатическое взаимодействие заряженных дислокаций с облаками примесей (вакансий) в значительной степени обуславливает механические свойства ионных кристаллов. Эти авторы вывели формулу для скалывающего напряжения, способного отрывать дислокации от окружающего заряженного облака:

$$y = \frac{0,80q^2 \mathcal{K}}{\epsilon b} \quad (11)$$

(значение ϵ , \mathcal{K} известно из (1), b — вектор Бюргерса).

Однако Спраулл ³⁸ и Келер с сотрудниками ⁷⁹ утверждают, что формула (11) справедлива только при температурах, близких к изоэлектрической точке в условиях термодинамического равновесия. В связи с этим предположение Эшелби и др. об определяющей роли в упрочнении электростатического взаимодействия дислокаций с облаком примесей представляется им неубедительным. Соффер ⁸⁰ полагает, что электростатическое взаимодействие может быть разным в различных кристаллах в зависимости от их электросопротивлений и состояния точечных дефектов.

2.3. Выводы из работ, посвященных изучению эффекта Степанова

Наблюдения за появлением электрического потенциала на поверхности кристаллов типа NaCl (эффект Степанова) при деформации позволяют сделать следующие выводы:

1. Пластическая деформация вызывает появление на поверхности образцов электрического заряда. Под постоянной нагрузкой и после снятия нагрузки заряд падает и исчезает.

2. Сопоставление распределения дислокаций и появляющегося электрического сигнала позволило установить, что потенциал обусловлен движением дислокаций, несущих электрический заряд. Об этом же свидетельствует тот факт, что наблюдаемый заряд соответствует движению только краевых дислокаций *).

*) См. ⁴², ⁷³, ⁸¹, ⁸².

3. Большинство данных указывает на то, что заряд дислокации приобретает при движении, захватывая встречающиеся избыточные вакансии.

4. Теоретические расчеты Бассани и Томсона, а также экспериментальные наблюдения Загоруйко показали, что в кристаллах типа NaCl существуют одновременно и положительно, и отрицательно заряженные дислокации.

5. Обнаруживаемый на поверхности электрический заряд определенного знака свидетельствует о преобладании в кристаллах дислокаций с зарядом одного знака. Знак заряда дислокаций зависит от исследуемого кристалла, содержания примесей, температуры и облучения.

6. С изменением температуры меняются величина и знак заряда из-за изменения концентрации избыточных вакансий в связи с изменением состояния примесей. Примеси определяют заряд при средних температурах, когда они входят в узлы решетки. При низких температурах примеси присутствуют в виде частиц осадка, при высоких температурах уменьшается число свободных вакансий.

7. Заряженные дислокации окружены облаком из вакансий или примесей с противоположным электрическим зарядом. Из-за электростатического взаимодействия между зарядом на дислокациях и облаком подвижность дислокаций может быть ограниченной, а кристалл — упрочненным.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

До последнего времени электрические эффекты деформационного происхождения изучались исключительно на кристаллах типа NaCl. Однако недавно появились сообщения о наличии электрического заряда на дислокациях в кристаллах CsJ⁸⁴ и CaF₂ с примесью редкоземельных элементов⁸⁵. Электрический заряд на дислокациях в кристаллах CsJ изучался как при действии сосредоточенной нагрузки, так и при воздействии продольных и изгибных колебаний. Обнаружено, что дислокации в изученных кристаллах CsJ несут положительный электрический заряд при температурах от комнатной до 400° С. Изучена зависимость величины наблюдаемого потенциала от деформации и температуры испытания. Плотность заряда при комнатной температуре равна 10⁻⁶ CGSE/см. Примеси (Cd, Fe, Cr, Mn, Ag, Cu) не меняют знака заряда на дислокациях, влияя лишь на плотность заряда⁸⁶. Электростатическое взаимодействие дислокаций с заряженными облаками в случае йодистого цезия не приводит к заметному упрочнению.

Относительно существования заряда на дислокациях в кристаллах флюорита имеются лишь косвенные указания. Предполагается заряженность дислокаций в полупроводниковых кристаллах^{87, 88}.

Итак, представленные в обзоре работы убедительно показывают, что электрические эффекты, сопровождающие пластическую деформацию ионных кристаллов, как и сама деформация, обусловлены движением дислокаций. Возрастание ионной проводимости (эффект Дьюлаи — Хартли) связано с порождением вакансий или межузельных атомов при встрече дислокаций, имеющих ступеньки, в одной плоскости скольжения. Появление электрического потенциала (эффект Степанова) вызвано захватыванием движущимися дислокациями вакансий. Изучение этих эффектов позволяет уяснить механизм упрочнения ионных кристаллов при деформации, а также механизм ползучести и усталости. Сравнение температурной зависимости предела текучести и электрического потенциала²⁸ показало наличие корреляции между ними: больший электрический потенциал соответствует более высокому пределу текучести. Это

означает, что электростатическое взаимодействие между заряженными дислокациями и окружающим облаком действительно является одной из причин упрочнения ионных кристаллов.

Работа Кишша показала, что деформация под постоянной нагрузкой (ползучесть) сопровождается постепенным очищением ионных кристаллов от вакансий.

Особенности поведения электрического сигнала при циклическом нагружении помогают понять поведение дислокаций и точечных дефектов при испытании кристаллов на усталость.

Все это указывает на большое значение эффекта Дьюлаи — Хартли и эффекта Степанова для изучения пластической деформации ионных кристаллов. Исследования в этом направлении продолжаются, и, несомненно, будет получено еще много новых сведений о микро- и макропроцессах пластического формоизменения кристаллов.

Выражаю глубокую благодарность В. Н. Рожанскому и А. А. Предводителю за просмотр рукописи и ценные замечания.

Институт кристаллографии
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Joffe, E. Zechnovitzer, Zs. Phys. 35, 446 (1926).
2. Z. Gyulai, D. Hartly, Zs. Phys., 51, 378 (1928).
3. A. W. Stepanow, Phys. Zs. Sowjet Union 4, 609 (1933).
4. A. W. Stepanow, Zs. Phys. 81, 560 (1933).
5. A. W. Stepanow, Phys. Z. Sowjet Union 5, 750 (1934).
6. F. Quittner, Zs. Phys. 56, 597 (1929).
7. F. Quittner, Zs. Phys. 68, 796 (1931).
8. F. Quittner, Zs. Phys. 74, 344 (1932).
9. W. G. Johnston, Phys. Rev. 98, 1777 (1955).
10. M. Kassel, Zs. Phys. 90, 287 (1934).
11. J. Boros, Z. Gyulai, Zs. Phys. 96, 355 (1935).
12. J. E. Caffin, T. L. Goodfellow, Nature 176, 878 (1955).
13. H. Kandsaki, J. Phys. Soc. Japan 10, 663 (1955).
14. И. Кишш, Исследование электрических эффектов, возникающих при пластической деформации каменной соли, Диссертация (Москва, МГУ, 1966).
15. A. Joffe, Zs. Phys. 62, 740 (1930).
16. G. Remaut, J. Vennik, S. Amelinckx, J. Phys. Chem. Solids 16, 158 (1960).
17. В. Н. Рожанский, Ю. В. Горюнов, Е. Д. Щукин, ДАН СССР 105, 80 (1955).
18. J. D. Eshelby, P. L. Pratt, Acta Metallurg. 4, 560 (1956).
19. А. Х. Коттрелл, Дислокации и пластическое течение в кристаллах, М., Металлургиздат, 1958.
20. W. W. Tyler, Phys. Rev. 86, 801 (1952).
21. P. Samagnì, G. Chiarotti, A. Managa, J. Phys. Chem. Solids 17, 165 (1960).
22. Z. Gyulai, J. Boros, Math. Naturw. Anz. Ungar. Akad. Wiss. 59, 115 (1940).
23. F. Seitz, Phys. Rev. 80, 239 (1950).
24. F. Seitz, Rev. Mod. Phys. 26, 7 (1954).
25. J. Burmeister, Zs. Phys. 148, 402 (1957).
26. F. Rueda, Philos. Mag. 8, 29 (1963).
27. F. Bassani, R. Thomson, Phys. Rev. 102, 1264 (1956).
28. J. D. Eshelby, C. W. A. Newey, P. L. Pratt, A. B. Lidiard, Philos. Mag. 3, 75 (1958).
29. N. F. Mott, M. J. Littleton, Trans. Farad. Soc. 34, 485 (1938).
30. К. Леховес, J. Chem. Phys. 21, 1123 (1953).
31. И. М. Лифшиц, Я. Е. Гегузин, ФТТ 7, 62 (1965).
32. I. M. Lifshitz, A. M. Kossevich, Ya. E. Gegusin, J. Phys. Chem. Solids 28, 783 (1967).
33. А. М. Косевич, И. Г. Маргвелашвили, З. К. Саралидзе, ФТТ 7, 464 (1965).
34. W. A. Brantley, Ch. L. Bauer, Phys. Stat. Sol. 18, 465 (1966).

35. L. M. Brown, *Phys. Stat. Sol.* **1**, 585 (1961).
36. D. V. Fischbach, A. S. Nowick, *Phys. Rev.* **98**, 1543 (1955); *Phys. Rev.* **99**, 1333 (1955).
37. D. V. Fischbach, A. S. Nowick, *J. Phys. Chem. Solids* **5**, 302 (1958).
38. R. L. Sproull, *Philos. Mag.* **5**, 815 (1960).
39. Д. Г. Дрияев, В. А. Мелик-Шахназаров, *ФТТ* **8**, 3280 (1966).
40. R. J. Schwensfeier, C. Elbaum, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 781 (1965).
41. Е. Г. Швидковский, Н. А. Тяпунина, Э. П. Белозерова, *Кристаллография* **7**, 471 (1962).
42. Н. В. Загоруйко, *Кристаллография* **10**, 81 (1965).
43. Н. В. Загоруйко, *Кристаллография* **11**, 451 (1966).
44. А. А. Блистанов, Я. М. Сойфер, М. П. Шаскольская, *Кристаллография* **11**, 827 (1966).
45. А. А. Блистанов, Я. М. Сойфер, О. Л. Михайлова, М. П. Шаскольская, *ФТТ* **9**, 679 (1967).
46. G. Godefroy, *These*, Paris, 1963.
47. H. Saucier, C. Dupuy, *Compt. Rend.* **252**, 1039 (1961).
48. C. Dupuy, B. Schaeffer, H. Saucier, *J. Phys.* **27**, C3-21 (1966).
49. C. Dupuy, *Bull. Soc. Franç. miner, et cristallogr.* **88**, 533 (1965).
50. S. Amelinckx, *Mechanical Properties of Engineering Ceramics*, Interscience Publishers, N.Y., 1961, стр. 35.
51. K. Meyer, F. Polly, *Phys. Stat. Sol.* **8**, 441 (1965).
52. F. Rueda, W. Dekeyser, *J. Appl. Phys.* **32**, 1799 (1961).
53. И. Кишш, *Кристаллография* **10**, 890 (1965).
54. J. E. Cuffin, T. L. Goodfellow, *Proc. Phys. Soc.* **A79** (6), 1285 (1962).
55. J. E. Cuffin, T. L. Goodfellow, *Philos. Mag.* **7**, 1267 (1962); *J. Appl. Phys.* **33**, 2567 (1962).
56. Ю. Н. Мартышев, *Кристаллография* **10**, 224 (1965).
57. A. A. Bruneau, P. L. Pratt, *Philos. Mag.* **7**, 1871 (1962).
58. J. E. Cuffin, J. C. de Freitas, T. L. Goodfellow, *Phys. Stat. Sol.* **9**, 333 (1965).
59. F. Rueda, W. Dekeyser, *Philos. Mag.* **6**, 359 (1961).
60. F. Rueda, W. Dekeyser, *Acta Metallurg.* **11**, 35 (1963).
61. F. Rueda, W. Dekeyser, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **62**, 725 (1963).
62. F. Rueda, W. Dekeyser, *Phys. Stat. Sol.* **17**, 739 (1966).
63. W. C. McGowan, *The Study of the Charged Dislocations in Silver Chloride*, Diss., Univ. North Carolina, USA, 1965.
64. S. Sonoike, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 575 (1962).
65. S. Amelinckx, J. Vennik, G. Remaut, *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 170 (1959).
66. G. Remaut, J. Vennik, *Philos. Mag.* **6**, 1 (1961).
67. J. Vennik, G. Remaut, W. Dekeyser, *Philos. Mag.* **6**, 997 (1961).
68. G. Remaut, *Phys. Stat. Sol.* **2**, 576 (1962).
69. R. Strumane, R. De Batist, S. Amelinckx, *Phys. Stat. Sol.* **3**, 1379 (1963).
70. R. Strumane, R. De Batist, *Phys. Stat. Sol.* **3**, 1387 (1963).
71. R. Strumane, R. De Batist, *Phys. Stat. Sol.* **6**, 817 (1964).
72. F. Fröhlich, D. Suisky, *Phys. Stat. Sol.* **4**, 151 (1964).
73. F. W. von Batchelder et al., *Repts NRL Progress*, March 1962.
74. R. W. Davidge, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 907 (1964).
75. R. W. Dreyfus, A. S. Nowick, *J. Appl. Phys.* **33**, 473 (1962).
76. R. W. Davidge, *Phys. Stat. Sol.* **3**, 1851 (1963).
77. D. H. Niblett, J. Wilks, *Philos. Mag., Suppl.*, **9**, 1 (1960).
78. G. H. Watson, *Theory of Bessel Functions*, University Press, Cambridge, 1952.
79. J. S. Koehler et al., *Phys. Rev.* **128**, 573 (1962).
80. Я. М. Сойфер, Исследование характера взаимодействия дислокаций с точечными дефектами в ионных кристаллах методом внутреннего трения, Автореферат диссертации (Москва, МИСиС, 1966).
81. R. W. Davidge, *Philos. Mag.* **8**, 1369 (1963).
82. A. Hikata et al., *J. Appl. Phys.* **34**, 2154 (1963).
83. R. W. Whitworth, *Philos. Mag.* **10**, 801 (1964).
84. Р. Де Батист, Э. Ван-Дингенен, Ю. Н. Мартышев, И. М. Сильвестрова, А. А. Урусовская, *Кристаллография* **12**, 812 (1967).
85. А. А. Урусовская, В. Г. Говорков, *Кристаллография* **10**, 525 (1965).
86. А. А. Урусовская, Г. Ф. Добжанский, Н. Л. Сизова, Ю. Н. Мартышев, В. Г. Говорков, *Кристаллография* **13**, вып. 6 (1968).
87. G. L. Pearson, F. L. Vogel, *Progr. Semicond.* **6**, 27 (1962).
88. M. S. Seltzer, *J. Appl. Phys.* **37**, 4780 (1966).