

УДК 539.4 : 539.214

© 1991

## ГЕНЕРАЦИЯ ВАКАНСИЙ И ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Б. И. Смирнов

Настоящая работа представляет собой обзор исследований по изменению плотности кристаллов в результате пластической деформации. Полученные на щелочно-галогидных кристаллах экспериментальные данные показывают, что при пластической деформации в кристаллах образуются вакансии. Эти вакансии генерируются при движении винтовых дислокаций со ступеньками атомных размеров, которые возникают на дислокациях за счет двойного поперечного скольжения. Большинство вакансий, образовавшихся в процессе пластической деформации, находится в кристалле в виде вакансионных кластеров.

### 1. Введение

Еще в 1950 г. Зейтц [1] отмечал, что исходя из экспериментов Дьюлаи и Хартли [2] и Степанова [3] по влиянию пластической деформации на электропроводность хлористого натрия можно сделать заключение о том, что при движении дислокаций в кристаллах генерируются вакансии. Обзор этих и других опытов на металлах [4, 5] с детальным их обсуждением был опубликован Зейтцем [6] в 1952 г. Тогда же им был предложен и ряд возможных механизмов образования вакансий при пластической деформации.

В дальнейшем было накоплено еще очень много данных, демонстрирующих, что при пластической деформации кристаллов происходит генерация точечных дефектов вакансионного типа. С другой стороны, практически не было получено однозначных сведений о наличии в деформированных кристаллах межузельных атомов, и объясняется это обычно большей энергией образования этих атомов, а также их большей подвижностью по сравнению с вакансиями [7]. Для исследования точечных дефектов использовались различные методики. В частности, были проведены эксперименты по влиянию пластической деформации на электросопротивление [7, 8], электропроводность [9, 10], теплопроводность [11], запасенную энергию [12, 13], радиационное окрашивание [14-16] и плотность деформированных кристаллов [17-21]. При этом наиболее информативным методом, по-видимому, следует признать метод измерения дефекта (уменьшения) плотности кристаллов. Этот метод позволяет фиксировать не только отдельные точечные дефекты, но и их скопления, которые могут образовываться или сразу в процессе деформации, или в результате конденсации дефектов.

Наиболее широко дефект плотности при пластической деформации изучался на щелочно-галогидных кристаллах. Они представляют собой удобный объект исследования, поскольку обнаруживают достаточно большой по абсолютной величине эффект, который к тому же ни в коей степени не может быть объяснен одним присутствием дислокаций. Изменение плотности кристаллов после обычного сжатия при комнатной температуре рассматривалось в ряде работ в 60-е годы [17-21]. Объектами исследования при этом служили кристаллы хлористого натрия и калия. Было установ-

лено, что при больших деформациях плотность кристаллов уменьшается, причем эффект нарастает с деформацией не линейно, а с ускорением. В некоторых работах [17, 18, 21] при малых деформациях (до 5—10 %) эффект вообще не наблюдался или даже имел обратный знак [20].

Уменьшение плотности кристаллов обычно связывалось с возникновением точечных дефектов (вакансий) в результате пластической деформации, хотя указывалось и на возможность образования микротрещин [20]. Из множества предложенных механизмов образования точечных дефектов как наиболее вероятные рассматривались два процесса: 1) перемещение чисто винтовых дислокаций со ступеньками и 2) рекомбинация краевых компонент дислокаций, лежащих в соседних или близких параллельных плоскостях скольжения. Детально механизмы как того, так и другого процессов могут быть различными. Считая, что ступеньки на винтовых дислокациях возникают главным образом в результате взаимного пересечения дислокаций, большинство авторов [7, 8, 17—19, 21] пришли к заключению, что для генерации вакансий и появления эффекта обязательно необходимо одновременное скольжение по нескольким системам кристаллографических плоскостей.

В дальнейшем исследования изменения плотности кристаллов стали интенсивно проводиться в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР. Особенность этих исследований заключается прежде всего в том, что изучаемые образцы деформировались, как правило, в физически однозначных и контролируемых условиях одиночного скольжения. За истекшие годы были получены количественные данные о влиянии различных факторов, а именно дефектного состояния кристаллов (примеси, радиационные дефекты, лес дислокаций) и условий их испытания (вид нагружения, температура и скорость деформации), на изменение плотности и достигнуто понимание природы основных процессов, ответственных за этот эффект [22]. Основные физические результаты этих исследований наряду с известными литературными данными и составляют содержание настоящего обзора.

## 2. Особенности экспериментальной методики

Для измерения дефекта плотности кристаллов в большинстве описываемых ниже работ использовалась термоградиентная флотационная установка, сконструированная в ФТИ [23—25]. Схематически она представлена на рис. 1. В вертикально расположенной пробирке с флотационной жидкостью устанавливается градиент температуры, направленный снизу вверх. Это достигается путем термостатирования концов пробирки при заданной разности температур с точностью  $\pm 0.002$  К. Радиальная тепловая изоляция обеспечивается дополнительным внешним цилиндром с тем же распределением температуры, что и во внутреннем цилиндре. Очевидно, что градиенту температуры отвечает соответствующий градиент плотности флотационной жидкости. Помещенные во флотационную жидкость кристаллы устанавливаются в ней на уровнях, где их плотности совпадают с плотностью жидкости. При этом расстояние  $\Delta z$  между двумя кристаллами связано с относительной разностью их плотностей  $\Delta\rho/\rho$  уравнением

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = (\beta_l - \beta_c) \Delta z \frac{dT}{dz},$$

где  $\beta_l$  и  $\beta_c$  — соответственно коэффициенты теплового расширения жидкости и кристаллов,  $dT/dz$  — температурный градиент.

Отличительной особенностью указанной флотационной установки являются линейность температурного градиента по длине пробирки и отсутствие поперечного градиента температуры. Последнее особенно существенно, так как значительно повышает точность измерений за счет устранения конвективных потоков жидкости. Чувствительность аппаратуры зависит от величины  $dT/dz$ . Максимальная теоретическая чувствительность по  $\Delta\rho/\rho$  составляет  $10^{-8}$ . Однако практическая точность флотационных измерений ограничивается не этой величиной, а ошибками, связанными с об-

разцами. Определенная по воспроизводимости результатов на чистых недеформированных образцах точность измерений плотности оказалась равной примерно  $10^{-6}$ .

Расчет абсолютной концентрации вакансий или вакансионных пар  $n_v$  по данным о дефекте плотности, обычно проводится в предположении, что все изменение плотности обусловлено этими вакансиями, причем релаксация кристаллической решетки вокруг них отсутствует. При этом

$$n_v = \frac{A}{\mu} \frac{\Delta \rho}{\rho},$$

где  $A$  — число Авогадро,  $\mu$  — молекулярный вес кристалла.

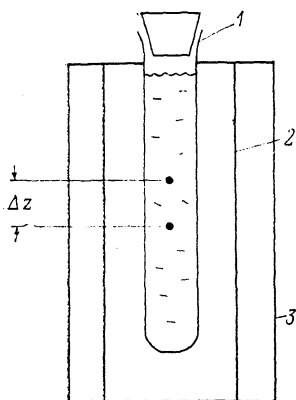


Рис. 1. Схема термоградиентной флотационной установки.

1 — стеклянная пробирка с флотационной жидкостью; 2 — цилиндр, в котором создается температурный градиент; 3 — охранный цилиндр.

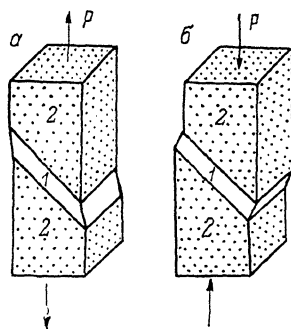


Рис. 2. Образцы, деформированные одиночным скольжением в зоне I при растяжении (а) и сжатии (б).

2 — облученные зоны.

Для получения физически однозначных результатов деформирование образцов производилось путем скольжения по одной системе кристаллографических плоскостей по методу [26]. Для этого выколотые из кристаллов образцы (рис. 2) подвергались рентгеновскому облучению, за исключением зоны I высотой 2 мм, ориентированной под  $45^\circ$  к оси образца, т. е. параллельно плоскостям типа  $\{110\}$ . При сжатии или растяжении таких образцов они деформировались одиночным скольжением и только в заданной области. Все измерения плотности образцов после испытания производились относительно недеформированного кристалла. Размеры кристалликов, помещаемых в термоградиентную трубку, составляли 0.5—1 мм. Они выкалывались из средней части деформированного образца, после чего подвергались специальной подготовке для измерения плотности [24].

### 3. Основные экспериментальные данные

Изменение плотности при одиночном скольжении и обычном сжатии. Прежде всего представляло интерес выяснить, изменяется ли плотность при одиночном скольжении кристаллов с малой исходной плотностью дислокаций, когда в процессе движения дислокаций практически не происходит их взаимного пересечения. Первые же опыты показали [27], что после деформации одиночным скольжением кристаллов фтористого лития действительно происходит уменьшение их плотности, причем эффект может быть довольно большим, например достигать величины порядка  $10^{-4}$ .

Количественные данные об изменении плотности кристаллов при одиночном скольжении и обычном сжатии в зависимости от деформации  $\Delta l/l$ , где  $l$  — высота образца или деформируемой области, приведены на рис. 3

По одной шкале отложено изменение плотности, а по другой — соответствующая эквивалентная концентрация вакансий (для ионных кристаллов — вакансионных пар). Из рис. 3 видно, что в случае скольжения по

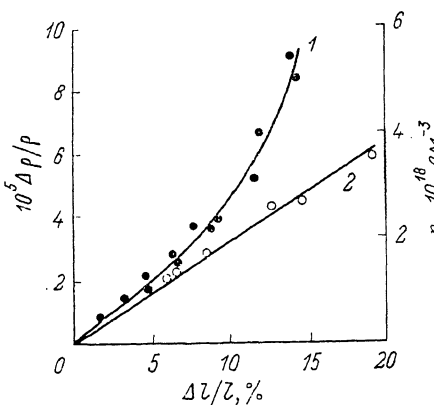


Рис. 3. Изменение плотности кристаллов LiF при деформировании обычным сжатием (1) и одиночным скольжением (2).

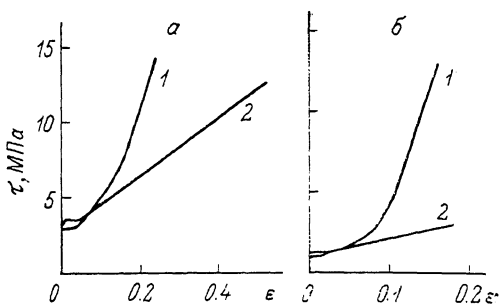


Рис. 4. Диаграммы деформирования кристаллов при обычном сжатии (1) и одиночном скольжении (2).

а — LiF, б — NaCl.  $\tau$  — сдвиговые напряжения.

одной системе плоскостей величина эффекта пропорциональна сдвиговой деформации  $\epsilon = 2\Delta l/l$ , т. е.

$$\Delta\rho/\rho = \alpha\epsilon, \quad \epsilon \geq \epsilon_y, \quad (1)$$

$$n_v = \alpha_v\epsilon, \quad \epsilon \geq \epsilon_y, \quad (2)$$

где  $\epsilon_y$  — величина деформации на площадке текучести. При  $\epsilon < \epsilon_y$  деформация макронеоднородна, и поэтому средние величины  $\bar{\epsilon}$  и  $\bar{n}_v$  не имеют фи-

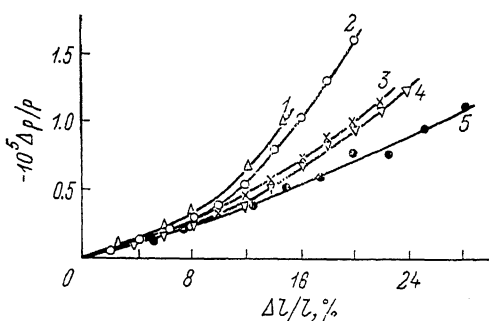


Рис. 5. Уменьшение плотности кристаллов LiF (1), NaCl (2), KCl (3), KBr (4) и KI (5) при деформировании сжатием.

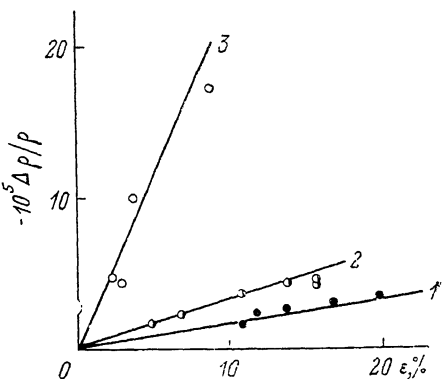


Рис. 6. Изменение плотности при деформировании кристаллов с различным содержанием магния.

1 —  $10^{-8}$ ; 2 —  $4 \cdot 10^{-8}$ ; 3 —  $6 \cdot 10^{-4}$  молярных частей.

зического смысла. При обычном сжатии кристаллов зависимость изменения плотности от деформации является нелинейной, причем скорость нарастания эффекта с деформацией увеличивается. Следует отметить, что отличия в изменении плотности кристаллов при одиночном скольжении и обычном сжатии коррелируют с разницей в диаграммах нагружения кристаллов в этих испытаниях (рис. 4).

Таким образом, оказывается, что пересечение дислокаций различных систем скольжения не является обязательным для образования вакансий в процессе пластической деформации.

Что же касается отсутствия изменения плотности кристаллов при малых деформациях [17, 18, 21], то для проверки этого эффекта в [28] были выполнены специальные опыты на разных чистых кристаллах: LiF, NaCl, KCl, KBr и KI. В результате оказалось (рис. 5), что для всех кристаллов уменьшение плотности наблюдается уже при малых деформациях и кривые  $\Delta\rho(\epsilon)$  экстраполируются в начало координат.

Влияние различных факторов на изменение плотности кристаллов при деформации. Для по-

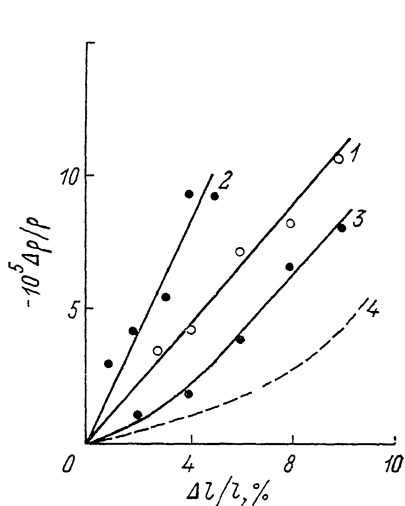


Рис. 7. Изменение плотности при деформировании закаленных (1) и медленно охлажденных (2, 3) кристаллов NaCl с различным содержанием кальция.

1, 2 —  $1.1 \cdot 10^{-3}$ ; 3 —  $3.6 \cdot 10^{-4}$  молярных частей; 4 — чистый кристалл.

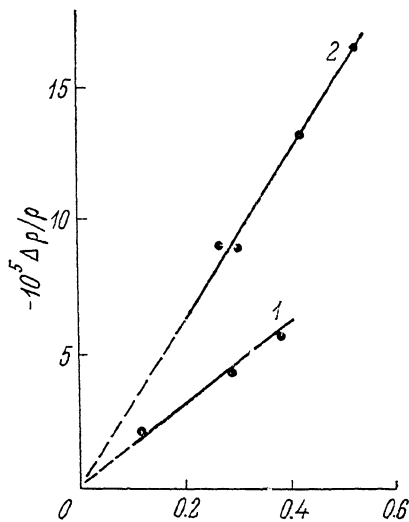


Рис. 8. Изменение плотности при деформировании кристаллов LiF с различной плотностью  $N_f$  дислокаций леса: 1 —  $10^5$ ; 2 —  $10^8$  см $^{-2}$ .

нимания физической природы процессов, ответственных за изменение плотности кристаллов в результате деформации, были поставлены специальные опыты по влиянию дефектного состояния кристаллов (наличие примесей, радиационных дефектов, леса дислокаций) и условий их нагружения (температура и скорость деформации, напряженное состояние) на характер и величину этого изменения.

1) Дефектное состояние кристаллов с примесями варьировалось как путем изменения концентрации последних, так и за счет изменения состояния примесей в результате термообработки. Кроме того, в кристаллы вводились линейные дефекты — дислокации.

На рис. 6 показаны зависимости дефекта плотности от деформации для кристаллов фтористого лития с различным содержанием магния [29]. Видно, что уже небольшая добавка примеси приводит к заметному эффекту, а введение магния в количестве  $6 \cdot 10^{-4}$  молярных частей увеличивает эффект на порядок. Зависимости  $\Delta\rho/\rho$  от  $\epsilon$  являются линейными как для «чистых», так и для примесных кристаллов.

Аналогичная ситуация с влиянием примеси наблюдается и в кристаллах хлористого натрия. Из рис. 7, на котором показаны результаты обычного сжатия кристаллов, видно, что при одной и той же степени деформации дефект плотности тем больше, чем больше в кристаллах содержание кальция [30]. Роль примеси зависит от ее состояния в кристалле. Это также иллюстрируется на рис. 7, где представлены результаты как для

медленно охлажденных, так и для закаленных кристаллов. В первом случае примесные атомы находятся в виде преципитатов, во втором — они растворены в матричной решетке. Изменение плотности в результате деформации медленно охлажденных кристаллов существенно больше, чем в закаленных. Аналогичный эффект наблюдается и для кристаллов NaCl : Sr [31] и NaCl : Pb [32].

Таким образом, экспериментальные результаты показывают, что при деформации примесных кристаллов генерация вакансий происходит гораздо интенсивнее, чем в чистых. При этом оказывается, что определяющую роль в этом процессе играют не отдельные примесные атомы, а выделения примеси.

Введение в деформируемые кристаллы леса дислокаций качественно влияет на дефект плотности так же, как и введение примеси, т. е. дефект плотности возрастает [33]. Образцы с лесом дислокаций изготавливались из предварительно деформированных одиночным скольжением больших кристаллов путем раскалывания их в поперечном направлении [34]. Деформи-

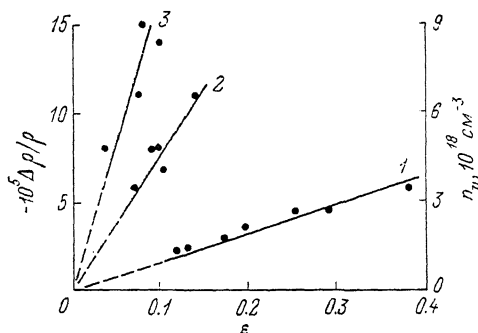


Рис. 9. Изменение плотности кристаллов LiF при разных температурах деформации.

1 — 293, 2 — 77, 3 — 4.2 К.

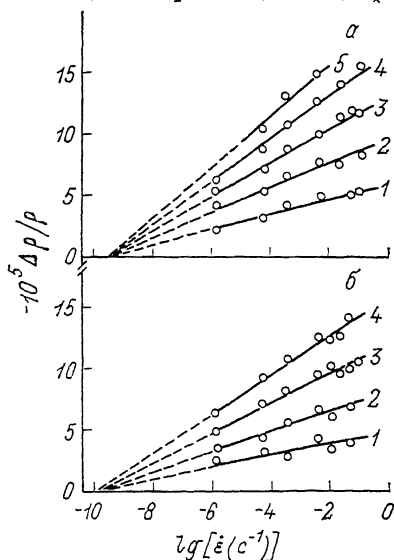


Рис. 10. Влияние скорости деформирования на изменение плотности кристаллов KCl (а) и KBr (б).

Степень деформации  $\epsilon$ , %: 1 — 12, 2 — 16, 3 — 20, 4 — 24, 5 — 28.

рование самих образцов с лесом дислокаций производилось также путем одиночного скольжения. Изменение плотности при деформировании исходных кристаллов LiF и кристаллов с лесом наклонных дислокаций плотностью  $10^8 \text{ см}^{-2}$  показано на рис. 8. Видно, что в кристаллах с лесом дислокаций скорость изменения плотности с деформацией существенно выше. Количественно дислокации леса с указанной плотностью дают примерно такой же эффект, как и примесь магния с концентрацией  $4 \cdot 10^{-5}$  молярных частей. Следует отметить, что полученные данные позволяют понять отличие в зависимости  $\Delta\rho/\rho = f(\epsilon)$  для обычного сжатия и одиночного скольжения (рис. 3). Дело в том, что в первом случае из-за множественного скольжения на изменение плотности оказывают влияние дислокации леса, плотность которых с деформацией возрастает.

2) Условия нагружения влияют на изменение плотности кристаллов и условия испытания, а именно температуру [33, 35] и скорость деформации [27, 36]. Уменьшение температуры, так же как и увеличение скорости деформации, приводит к возрастанию дефекта плотности. Влияние температуры на дефект плотности кристаллов LiF демонстрируется на рис. 9. Видно, что понижение температуры от 293 до 4.2 К увеличивает скорость генерации вакансий на порядок. Что касается повышенных температур, то дефект плотности в кристаллах LiF после деформации растяжением при

500 °C не наблюдался [37]. Практически отсутствовало и радиационное окрашивание в кристаллах KCl, деформированных при 250 °C [38]. Такие результаты обусловлены, по-видимому, как уменьшением скорости генерации деформационных вакансий, так и процессами их отжига при повышенных температурах [27].

На рис. 10 показано изменение плотности кристаллов KCl и KBr при различных скоростях деформации в интервале  $10^{-6} \div 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Зависимость  $\Delta\rho/\rho$  от  $\dot{\epsilon}$  оказывается логарифмической [36] и может быть представлена в виде

$$\Delta\rho/\rho = B \lg(\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0), \quad B = f(\epsilon), \quad (3)$$

где  $\dot{\epsilon}_0 \approx 10^{-10} \text{ с}^{-1}$ , а величина  $B$  зависит от деформации  $\epsilon$ . Аналогичная зависимость наблюдалась в [27] и для кристаллов LiF.

Помимо влияния дефектного состояния кристаллов и условий их испытания была обнаружена также зависимость величины дефекта плотности от вида нагружения при деформации [39]. Авторы [39], исходя из того, что возможный вклад процесса образования микротрещин в дефект плотности кри-

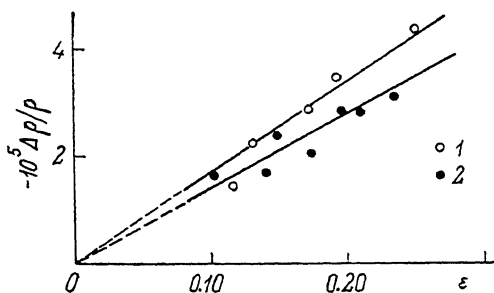


Рис. 11. Изменение плотности кристаллов LiF при одиночном скольжении под действием сжимающих (1) и растягивающих (2) напряжений.

сталлов должен быть существенно больше при растяжении, нежели при сжатии образцов, сопоставляли изменение плотности кристаллов LiF при одиночном скольжении под действием сжимающих и растягивающих напряжений. На опыте оказалось (рис. 11), что дефект плотности во втором случае, как ни странно, даже несколько меньше, чем в первом. По мнению авторов [39], такой результат однозначно свидетельствует о том, что наблюдаемое изменение плотности кристаллов при одиночном скольжении не связано с зарождением и ростом микротрещин.

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что все приведенные выше экспериментальные данные были получены на малых кристалликах, выколотых из центральной части образца. Естественно, может возникнуть вопрос о распределении дефекта плотности по сечению образца. Имеющиеся по этому поводу экспериментальные результаты являются противоречивыми. Так, в [40] на основании опытов по изменению средней плотности деформированных кристаллов NaCl после удаления их поверхностного слоя делается заключение о резком (на несколько порядков) увеличении дефекта плотности в поверхностном слое толщиной менее 30 мкм. С другой стороны, в [28] на специально приготовленных для флотационного метода образцах разных кристаллов удаление поверхностного слоя не влияло на их среднюю плотность.

Дефект плотности и напряжения течения кристаллов. Таким образом, совокупность экспериментов показывает, что изменение плотности кристаллов при пластической деформации существенно зависит от их дефектного состояния и условий испытания. При этом эффект оказывается всегда тем больше, чем больше сопротивление кристаллов деформированию, т. е. их жесткость. Поэтому естественным представляется сопоставление величины дефекта плотности или плотности генерируемых вакансий с напряжениями течения  $\tau$  для различных кристаллов [33, 35]. Зависимости  $\Delta\rho/\rho$  и  $n_v$  от  $\tau$  показаны на рис. 12. Здесь приведены данные для чистых кристаллов NaCl, NaF и LiF, причем последние деформировались при разных температурах. Кроме того, показаны результаты для кристаллов LiF, содержащих примесь магния или дислока-

ции леса. Как видно из этого рисунка, в пределах погрешности опытов все зависимости могут быть представлены прямыми линиями примерно с одним и тем же наклоном. Более того, начальные точки этих прямых, задаваемые уровнем предела текучести  $\tau_y$  (отмечено стрелками), также лежат примерно на одной прямой, но с гораздо меньшим наклоном.

В результате в общем виде зависимости  $n_v$  от  $\tau$  могут быть описаны одним уровнем типа

$$n_v = k_1 \tau_y + \alpha_v (\tau - \tau_y), \quad \tau \geq \tau_y \quad (4)$$

или

$$\Delta n_v = \alpha_v \Delta \tau,$$

где  $k_1 = 1.2 \cdot 10^{16} \text{ кг}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $\alpha_v = 5.6 \cdot 10^{16} \text{ кг}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Для кристаллов хлористого натрия с различным содержанием разных примесей (Ca, Cd, Sr)

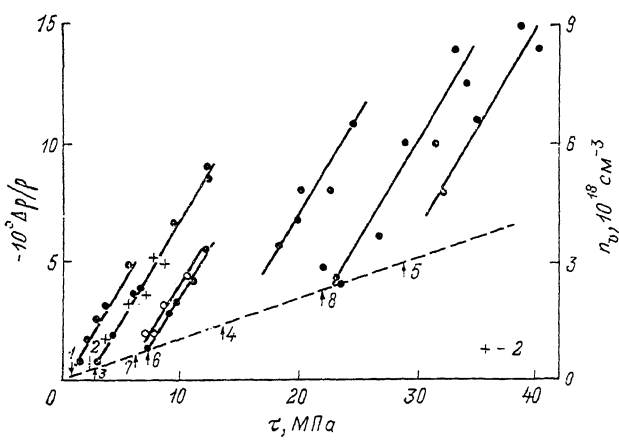


Рис. 12. Зависимость изменения плотности кристаллов от напряжений деформирования.

1 — NaCl, 2 — NaF, 3—5 — LiF ( $10^{-5}$  мол. долей Mg), 6 — LiF с лесом дислокаций, 7 — LiF ( $4 \cdot 10^{-6}$  мол. долей Mg), 8 — LiF ( $6 \cdot 10^{-4}$  мол. долей Mg). Т, К: 4 — 77, 5 — 4.2, остальные — 293. Штриховая линия — прямая  $n_v = k_1 \tau_y$ . Стрелками отмечены значения  $\tau_y$  кристаллов.

также оказывается [31], что  $k_1 = 1.2 \cdot 10^{16} \text{ кг}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Для облученных кристаллов LiF зависимость  $n_{vy} = k_1 \tau_y$  экспериментально наблюдалась до  $\tau_y = 75 \text{ МПа}$ .

При исследовании дефекта плотности в деформированных кристаллах одновременно изучалась и их дислокационная структура [41]. Оказалось, что основными элементами этой структуры являются диполи краевых компонент дислокаций. В относительно чистых кристаллах плотность краевых и винтовых компонент отдельных дислокаций примерно на порядок меньше плотности этих диполей. При сопоставлении характера изменения дефекта плотности в различных кристаллах, деформированных в разных условиях, с характером изменения элементов дислокационной структуры оказалось, что величина  $\Delta \rho / \rho$  лучше всего коррелирует с плотностью краевых компонент дислокаций  $N_e$ , т. е. с плотностью дислокационных диполей. Согласно [41], зависимости  $N_e$  от напряжений течения могут быть представлены в виде уравнения

$$N_e = k_2 \tau_y + \alpha_e (\tau - \tau_y), \quad \tau \geq \tau_y \quad (5)$$

( $k_2$ ,  $\alpha_e$  — константы), которое подобно уравнению (4), описывающему зависимость  $\Delta \rho / \rho$  от  $\tau$ .

#### 4. Механизмы генерации вакансий

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что при деформировании различных кристаллов происходит уменьшение их плот-



ности. Величина дефекта плотности растет с деформацией и по абсолютной величине тем больше, чем выше уровень предела текучести кристаллов. Характер зависимости дефекта плотности от напряжений течения для всех кристаллов оказывается единым.

Естественно, возникает вопрос о физической природе наблюдаемого эффекта. Поскольку большинство исследователей полагает, что указанное изменение плотности кристаллов связано с генерацией вакансий при пластической деформации, рассмотрим возможные механизмы этого процесса. Как уже упоминалось выше, вакансии могут возникать как в результате рекомбинации краевых дислокаций, так и при движении винтовых дислокаций со ступеньками. В первом случае слияние каждой пары краевых дислокаций приводит к образованию цепочки вакансий и уменьшению плотности кристаллов на величину порядка  $N_s^* b^2$ , где  $N_s^*$  — плотность аннигилирующих дислокаций,  $b$  — величина вектора Бюргерса. Изменение плотности за счет этих цепочек примерно равно ее изменению из-за наличия самих дислокаций, а последние дают эффект на несколько порядков меньше наблюдаемого. Например, при максимальных плотностях дислокаций  $N_s = 10^9 \text{ см}^{-2}$ , наблюдаемых в деформированных кристаллах типа NaCl и LiF, они дадут дефект плотности, равный  $N_s b^2 \approx 10^{-6}$  [42], тогда как на опыте величина  $\Delta\rho/\rho$  может быть более  $10^{-4}$ . Иначе говоря, в исследованных кристаллах процесс образования вакансий при рекомбинации краевых дислокаций не может дать существенного вклада в изменение плотности, если даже считать, что большая часть дислокаций в процессе деформации рекомбинирует.

В случае винтовых дислокаций для образования точечных дефектов необходимы дислокации со ступеньками. Эти ступеньки могут появляться на винтовых дислокациях при пересечении ими других дислокаций, а также при двойном поперечном скольжении. Однако, поскольку дефект плотности довольно велик и на кристаллах с малой исходной плотностью дислокаций, можно полагать, что само по себе пересечение дислокаций не играет определяющей роли в процессе генерации вакансий при деформировании кристаллов. Что касается двойного поперечного скольжения, то многие экспериментальные данные указывают на его важную роль в процессе эволюции дефектной структуры кристаллов при пластической деформации. Корреляция же между изменением плотности кристаллов и плотностью дислокационных диполей, которые, как известно [43], образуются как раз с помощью механизма поперечного скольжения, свидетельствует в пользу того, что и образование ступенек на винтовых дислокациях, приводящих к генерации вакансий, также происходит путем двойного поперечного скольжения.

Указанные эффекты можно оценить количественно [41]. Для этого введем параметр  $q_v$ , характеризующий число актов поперечного скольжения атомных размеров, совершаемых дислокацией при прохождении ею единицы площади. В результате такого поперечного скольжения на дислокации образуются ступеньки, способные порождать вакансии и междоузлия. Изменение со временем числа ступенек одного типа в единице объема  $n_j$  в предположении, что их аннигиляция отсутствует,<sup>1</sup> будет описываться уравнением

$$dn_j = q_v N_s v_s dt, \quad (6)$$

где  $N_s$  — плотность винтовых дислокаций,  $v_s$  — скорость их перемещения. Концентрация же вакансий, возникающих при движении дислокаций, будет определяться соотношением

$$dn_v = \frac{1}{b} n_j v_s dt. \quad (7)$$

<sup>1</sup> Вариант, учитывающий аннигиляцию ступенек различного типа, рассмотрен в [29].

Решение этих уравнений с учетом того, что

$$d\varepsilon = 2bN_s v_s dt, \quad (8)$$

$$\varepsilon = 2bN_s \lambda_s, \quad (9)$$

в условиях одиночного скольжения приводит к зависимостям между  $n_j$ ,  $n_s$  и  $\varepsilon$  в виде

$$n_j = q_v N_s \lambda_s, \quad (10)$$

$$n_s = \frac{1}{2b^2} q_v \lambda_s \varepsilon, \quad (11)$$

где  $\lambda_s$  — средняя длина пробега винтовых дислокаций, определяемая уравнением (9). Полученное уравнение (11) согласуется с экспериментальным соотношением (2) и позволяет, зная  $\alpha_v$  и  $\lambda_s$ , определить величину  $q_v$  как

$$q_v = 2b^2 \alpha_v / \lambda_s. \quad (12)$$

Вычисленные из экспериментальных данных значения  $q_v$  для различных кристаллов LiF, деформированных при разных температурах, приведены в таблице. Там же приведены значения средней плотности ступенек на винтовых дислокациях

$$m_j = n_j / N_s = 2b^2 \alpha_v. \quad (13)$$

Заметим, что при одиночном скольжении  $m_j = \text{const}$ . Из таблицы видно, что для разных кристаллов и разных условий их испытания значения  $q_v$  составляют  $10^5 - 10^8 \text{ см}^{-2}$ , а  $m_j - 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$ , возрастая по мере увеличения жесткости кристаллов.

Параметры процессов поперечного скольжения винтовых дислокаций и генерации вакансий при деформировании кристаллов LiF

Кристалл	T, K	$\bar{\tau}_y$ , МПа	$10^{10} \alpha_v$ , $\text{см}^{-2}$	$m_j$ , $10^4 \text{ см}^{-1}$	$10^6 q_v$ , $\text{см}^{-2}$	$10^4 q_v$ , $\text{см}^{-2}$
Чистый (нелегированный)	293	3	1	2	0.4	0.2
	77	13	4.5	9	6	3.2
	4.2	29	10	20	20	10
$4 \cdot 10^{-5}$ молярных долей Mg	293	10	2	4	4	1.7
$6 \cdot 10^{-4}$ молярных долей Mg	293	22	12	24	80	—
Чистый, с дислокациями леса $N_j = 10^8 \text{ см}^{-2}$	293	11	2	4 ( $m_{j,f} = 0.7$ )	3.6	1.2

Остановимся отдельно на значениях  $m_j$  для кристалла с лесом дислокаций. Согласно [12], плотность ступенек на винтовых дислокациях, возникающих в результате пересечения последних с дислокациями леса плотностью  $N_j$ , можно оценить из соотношения  $m_{j,f} = (N_j/2)^{1/2}$ . Вычисленное значение  $m_{j,f} = 7 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Как видно из таблицы, экспериментально полученная величина  $m_j$  примерно на порядок больше, чем  $m_{j,f}$ . Отсюда, по-видимому, можно сделать заключение, что даже в кристаллах с лесом дислокаций процесс пересечения дислокаций не является определяющим для генерации вакансий при пластической деформации кристаллов.

Как уже говорилось выше, таким процессом скорее всего является двойное поперечное скольжение движущихся винтовых дислокаций. За счет актов двойного поперечного скольжения происходит также размножение дислокаций и образование дислокационных диполей [43]. Видерзихом [44] был введен параметр  $q$ , характеризующий число таких актов поперечного скольжения, совершаемых дислокацией при прохождении ею единицы площади. При этом распределение выбросов дислокации в плоскость поперечного скольжения по высоте  $h$  описывается соотношением

$$n_h = q \exp(-ph/b),$$

где  $p$  — вероятность возвращения дислокации в первичную систему скольжения. Как было показано в [45], с учетом этого распределения параметр  $q$  может быть вычислен на основании экспериментальных данных об изменении плотностей краевых и винтовых компонент дислокаций с деформацией. С некоторым приближением

$$q \approx \frac{1}{2\lambda_s^2} \left( \frac{N_d}{N_s} + \frac{1}{2} \right), \quad (14)$$

где  $N_d$  — плотность дислокационных диполей. Определенные таким образом значения  $q$  для кристаллов LiF также приведены в таблице. Из таблицы, а также из рис. 13 видно, что для всех изученных кристаллов наблюдается корреляция в изменении величины  $q$  и  $q_v$ , причем отношение  $q_v/q \approx 2 \cdot 10^2$ .

Такая корреляция, очевидно, указывает на то, что механизмы генерации вакансий и размножения дислокаций, в частности диполей, при пластической деформации являются подобными. Существенная же раз-

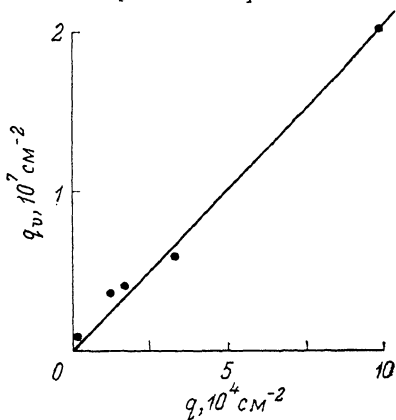


Рис. 13. Корреляция между значениями  $q_v$  и  $q$  для кристаллов LiF, имеющих разную дефектную структуру и деформированных при разных температурах (см. таблицу).

ница в значениях  $q_v$  и  $q$  может быть объяснена следующим образом. Во-первых, для образования дислокационных диполей и размножения дислокаций необходимо возникновение ступенек не атомных, а гораздо больших размеров. Во-вторых, величина  $q$  характеризует выбросы на дислокациях, имеющие длину сегмента больше некоторой критической, в то время как  $q_v$  включает в себя выбросы любой длины.

Аналогичная корреляция в изменении  $q_v$  и  $q$  наблюдается и при сопоставлении результатов сдвиговой деформации под действием сжимающих ( $c$ ) и растягивающих ( $t$ ) напряжений. Оказывается [39], что для одного и того же кристалла  $q_v^c = 6.6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ , а  $q_v^t = 4.7 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ ;  $q^c = 3.3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ , а  $q^t = 2.9 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ . Такое уменьшение параметров  $q_v$  и  $q$  при растяжении тоже может быть объяснено на основе механизма двойного поперечного скольжения с учетом возможного расщепления дислокаций. Как показано в [46, 47], сжимающие напряжения уменьшают, а растягивающие увеличивают расщепление дислокаций. Соответственно вероятность поперечного скольжения дислокации во втором случае, т. е. при растяжении, должна уменьшаться. Именно этот эффект и наблюдается на опыте.

## 5. Скопления вакансий

Наконец, рассмотрим вопрос о том, в каком состоянии находятся в кристалле вакансии, появляющиеся в процессе деформации. Для простоты обычно полагают, что изменение плотности обусловлено отдельными вакансиями (в металлах) и вакансионными парами (в ионных кристаллах). Однако, как отмечено в [36], концентрация деформационных вакансий, если они находятся в виде моновакансий или пар, на много порядков превосходит их равновесную концентрацию при комнатной температуре. Следовательно, такое состояние должно быть термодинамически нестабильным и неравновесные вакансии должны образовывать скопления (конденсаты).

Очевидно, что для процесса преципитации вакансий последние должны обладать достаточной подвижностью. В настоящее время имеется много

экспериментальных фактов, свидетельствующих об удовлетворении критерия их подвижности не только при комнатной, но и при более низких температурах.

Так, в работе [15] было установлено, что пластическая деформация кристаллов LiF при 77 К приводит к ускоренному образованию  $F$ -центров при рентгеновском облучении кристаллов только в том случае, если это облучение производится при той же температуре. Если же образцы перед облучением отогреть до комнатной температуры, то указанный эффект исчезает, точно так же, как он отсутствовал и после деформации при комнатной температуре. Из полученных результатов следует, что вакансии, возникшие в процессе нагружения кристаллов при комнатной температуре, не остаются в несвязанном состоянии, а вследствие их высокой подвижности преобразуются в скопления.

Об этом же свидетельствуют и экспериментальные данные по определению энергии активации при отжиге дефектов, ответственных за изменение плотности кристаллов. Так, оказалось [27], что энергия активации процесса отжига дефекта плотности в деформированных кристаллах LiF равна 1.5 эВ, в то время как энергия активации движения вакансий равна 0.67 эВ. §

Аналогичный вывод был сделан и при исследовании теплопроводности кристаллов LiF, деформированных при 293 К [11]. В частности, было показано, что в этих кристаллах свободные вакансии остаются подвижными и собираются в комплексы даже при понижении температуры до 200 К. При повышении же температуры до 373 К часть комплексов распадается и концентрация свободных вакансий временно возрастает. Дислокационная структура при этом не изменяется.

Количественные оценки соотношения числа отдельных вакансий и вакансий в скоплениях были получены на кристаллах KCl в [38]. Авторы изучали радиационное окрашивание деформированных кристаллов за счет образования  $F$ -центров и одновременно измеряли изменение плотности кристаллов флотационным методом, который дает общую концентрацию вакансий независимо от их состояния. Оказалось, что отдельные вакансии составляют не более 10 % их общего количества. Согласно [11], соотношение доли отдельных вакансий и их скоплений в деформированных кристаллах зависит от температуры, уменьшаясь с понижением последней.

В [48] на основании данных по отжигу деформационного изменения плотности кристаллов был сделан вывод, что термическая стабильность, а следовательно, и размеры вакансионных кластеров варьируются в широких пределах. При повышенных температурах свободные вакансии и их кластеры могут возникать также за счет аннигиляции дислокационных диполей [40, 49].

В связи с рассмотрением вопроса о скоплениях вакансий следует также отметить, что в последнее время был предложен [50] иной механизм изменения плотности кристаллов после деформации. Считается, что это изменение возникает в результате превращения в микротрещины дислокационных диполей «вычитания» малой высоты  $h < h_0$ , причем для кристаллов LiF  $h_0 \approx 20b$ .

Сопоставим эту модель с изложенными выше экспериментальными фактами. Предположим, что все возникшие при пластической деформации диполи вычитания превратились в микротрещины. Тогда, поскольку плотности диполей вычитания и внедрения равны, а плотность последних будет равна экспериментально наблюдаемой плотности диполей  $N_d$ , максимальный дефект плотности, выраженный через концентрацию вакансий, будет составлять

$$n_v^{\max} \approx \frac{h_0}{b^2} N_d \approx \frac{20}{b} N_d.$$

На опыте же оказывается (см. таблицу и рис. 13), что  $q_v/q \approx 2 \cdot 10^3$ , и тогда, согласно [41],

$$n_v = \frac{1}{2b} \frac{q_v}{q} \approx \frac{100}{b} N_d.$$

Иначе говоря, даже при самых благоприятных предположениях простой механизм превращения малых диполей вычитания в микротрещины не может обеспечить более 20 % экспериментально наблюдаемого эффекта изменения плотности кристаллов. Для кристаллов NaCl вклад этого механизма будет еще меньше, поскольку в этом случае  $b_0 \approx 8b$  [50]. Что же касается процесса превращения диполей в микропоры, то он скорее всего может происходить путем конденсации на диполях вакансий, возникших при движении винтовых дислокаций со ступеньками.

### З а к л ю ч е н и е

Полученные на щелочно-галогидных кристаллах экспериментальные данные показывают, что при пластической деформации кристаллов происходит генерация вакансий. Скорость этой генерации существенно зависит от исходного дефектного состояния и условий нагружения кристаллов и всегда растет с увеличением их жесткости. Генерация вакансий происходит главным образом за счет движения винтовых дислокаций со ступеньками атомных размеров. Образование этих ступенек осуществляется прежде всего путем двойного поперечного скольжения дислокаций, в результате которого происходит также размножение дислокаций и рождение дислокационных диполей. Большая часть образующихся в процессе деформации вакансий находится в кристаллах в виде скоплений. Имеющиеся в настоящее время, хотя и ограниченные, экспериментальные данные для кристаллов с другими кристаллическими решетками находятся в хорошем согласии с этими выводами.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Seitz F. // Phys. Rev. 1950. V. 80. N 1. P. 239—243.
- [2] Gyulai Z., Hartly D. // Z. Phys. 1928. V. 51. N 5—6. P. 378—387.
- [3] Stepanow A. W. // Z. Phys. 1933. V. 81. N 7—8. P. 560—564.
- [4] Masima M., Sachs G. // Z. Phys. 1928. V. 51. N 5—6. P. 321—327; 1929. V. 54. N 9—10. P. 666—673.
- [5] Molenaar J., Aarts W. H. // Nature. 1950. V. 166. N 217. P. 690—692.
- [6] Seitz F. // Adv. Phys. 1952. V. 1. N 1. P. 43—90.
- [7] Damask A. C., Dienes G. J. // Point defects in metals. Gordon and Breach Science Publishers. N. Y.—London, 1963. 291 p.
- [8] Takamura J. // Physical Metallurgy / Ed. R. W. Cahn. Chapters XIII—XX. North—Holland, Amsterdam, 1965. P. 87—148.
- [9] Pratt P. L. // Vacancies and other point defects in metals and alloys. Institute of Metals. Monograph and Report Series. N 23. The London, 1958. P. 99—130.
- [10] Whitworth R. W. // Adv. Phys. 1975. V. 24. N 2. P. 203—304.
- [11] Смирнов И. А., Смирнов Б. И. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 1. С. 307—310.
- [12] Nabarro F. R. N., Basinski Z. S., Holt D. B. // Adv. Phys. 1964. V. 13. N 50. P. 193—323.
- [13] Gurov A. F., Nadgorny E. M., Polovov V. M., Vilenskaya T. M. // Phys. St. Sol. (a). 1975. V. 28. N 2. P. 571—579.
- [14] Crawford J. H. // Adv. Phys. 1968. V. 17. N 65. P. 93—151.
- [15] Wiegand D. A., Turner R. C., Smoluchovski R. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. N 8. P. 1251—1256.
- [16] Тягунина Н. А., Целебровский А. Н. // Кристаллография. 1973. Т. 18. № 3. С. 649—650; 1975. Т. 20. № 4. С. 859—860; 1975. Т. 21. № 1. С. 221—222.
- [17] Vaugham W. H., Leivo W. J., Smoluchovski R. // Phys. Rev. 1958. V. 110. N 3. P. 652—657.
- [18] Davidge R. W., Silverstone C. E., Pratt P. L. // Phil. Mag. 1959. V. 4. N 44. P. 985—987.
- [19] Davidge R. W., Pratt P. L. // Phys. St. Sol. V. 6. N 3. P. 759—776.
- [20] Гарбер П. И., Поляков Л. М. // ФТТ. 1965. Т. 7. № 1. С. 167—176.
- [21] Kear B. H., Silverstone C. E., Pratt P. L. // Proc. Brit. Ceram. Soc. 1966. N 6. P. 269—294.
- [22] Andreyk G. A., Smirnov B. I. // Proc. 7th International School «Defects in Crystals». Szczyrk (Poland), May, 1985. World Scientific, 1987. P. 357—367.
- [23] Александров Б. П., Андреев Г. А., Борисов С. А., Иванов И. А. // Зав. лаб. 1962. Т. 28. № 6. С. 707—710.

- [24] Андреев Г. А. // Монокристаллы и техника. Т. 2. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1973. С. 1—20.
- [25] Andreev G. A., Hartmanova H. // Phys. St. Sol. (a). V. 116. N 2. P. 457—468.
- [26] Андреев Г. А., Смирнов Б. И. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 9. С. 2689—2696.
- [27] Андреев Г. А., Смирнов Б. И. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 6. С. 1693—1698.
- [28] Andreev G. A., Smirnov B. I. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 60. N 2. P. K181—K183.
- [29] Andreev G. A., Smirnov B. I. // Phys. St. Sol. (a). 1985. V. 89. N 1. P. 185—189.
- [30] Андреев Г. А., Смирнов Б. И. // Проблемы прочности. 1971. № 10. С. 122—124.
- [31] Andreev G. A., Smirnov B. I. // Phys. St. Sol. (a). 1973. V. 15. N 1. P. 207—213.
- [32] Andreev G. A., Hartmanova H., Klimov V. A. // Phys. St. Sol. (a). 1978. V. 46. N 1. P. 259—265.
- [33] Андреев Г. А., Смирнов Б. И. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 7. С. 2025—2027.
- [34] Зимкин И. А., Самойлова Т. В., Смирнов Б. И. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 6. С. 1745—1747.
- [35] Андреев Г. А., Смирнов Б. И., Кауфманн Х.-Й., Лубенец С. В. // ФТТ. 1985. Т. 28. № 6. С. 1862—1865.
- [36] Andreev G. A. // Phys. St. Sol. (a). 1981. V. 67. N 2. P. K127—K130.
- [37] Чуднова Р. С. // Автореф. канд. дис. Л., ЛПИ, 1983. 189 с.
- [38] Гектин А. В., Красовицкая И. М., Ширан Н. В. // ФТТ. 1984. № 8. С. 2515—2517.
- [39] Andreev G. A., Orlova T. S., Smirnov B. I. // Phys. St. Sol. (a). 1985. V. 69. N 1. P. 419—423.
- [40] Бетехтин В. И., Шмидт Ф., Заринов А. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 3. С. 871—876.
- [41] Смирнов Б. И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Л.: Наука, 1981. 235 с.
- [42] Seeger A., Haasen P. // Phil. Mag. 1958. V. 3. N 29. P. 470—475.
- [43] Gilman J. J., Johnston W. G. // Solid St. Phys. 1962. V. 13. P. 147—222.
- [44] Wiedersich H. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. N 3. P. 854—858.
- [45] Смирнов Б. И., Самойлова Т. В., Блехер Е. В. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 11. С. 3295—3302.
- [46] Fontane G., Haasen P. // Phys. St. Sol. 1969. V. 31. N 1. P. K67—K70.
- [47] Belzner V., Granzer F. // Phys. St. Sol. (a). 1977. V. 39. N 1. P. 183—187.
- [48] Andreev G. A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. V. 80. N 2. P. K129—K132.
- [49] Гектин А. В., Красовицкая И. М., Серебрянный В. Я., Ширан Н. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 964—969.
- [50] Strunk H. P. // Proc. Yamada Conf. on Dislocation in Solids. University of Tokio Press, 1984. P. 483—486.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
15 апреля 1991 г.