

Дефекты кристаллической решетки

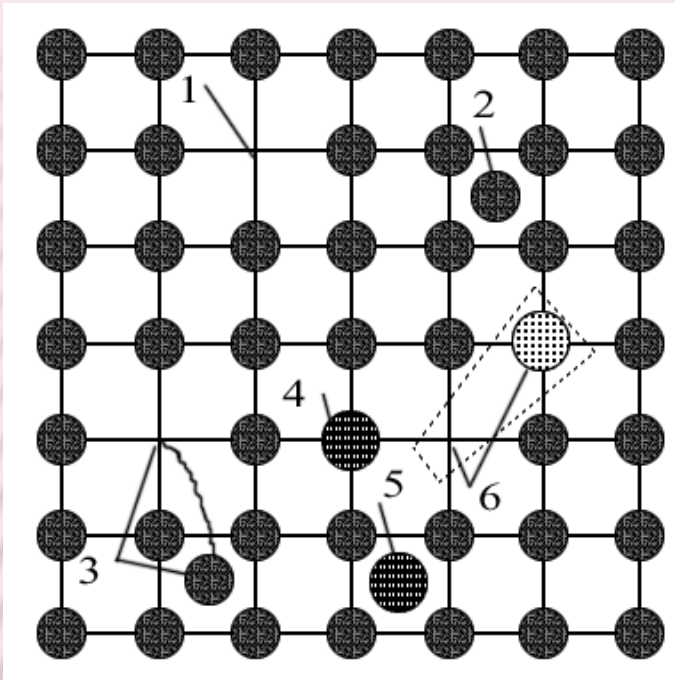
Кристаллы, атомы в которых расположены строго периодически, называют идеальными. Все реальные кристаллы обязательно содержат отклонения от идеальной структуры, такие отклонения принято называть **дефектами структуры**. Дефекты структуры разделяют на динамические и статические. К динамическим дефектам относят искажения кристаллической решетки, вызванные тепловыми колебаниями или же колебаниями атомов в поле проходящей через кристалл электромагнитной волны. Статические дефекты связаны с нарушениями в расположении атомов в кристаллической решетке. Статические дефекты принято разделять на 4 группы:

1) **точечные дефекты (нульмерные)**: вакансии - отсутствие атома в узле решетки; атомы в междоузлиях; атомы примесей в узлах или междоузлиях, а также сочетания вышеупомянутых.

2) **линейные дефекты (одномерные)** - дислокации, в которых сильные отклонения от периодичности наблюдаются вдоль линии; микротрещины.

3) **поверхностные дефекты (двумерные)**, например, границы кристалла и зерен поликристалла; дефекты упаковки, межфазные границы, стенки доменов, а также поверхность кристалла.

4) **объемные дефекты (трехмерные)**, например, поры, микротрещины или малые включения другой фазы. Обычно возникают при выращивании кристаллов или из-за присутствия большого количества примесей в расплаве, из которого ведется кристаллизация.



Типы точечных дефектов: 1 - вакансия; 2 - межузельный атом; 3 - дефект по Френкелю; 4 - примесный атом замещения; 5 - примесный атом внедрения; 6 - атом замещения большей валентности

Вакансия. Атом может отсутствовать в некотором узле кристаллической решетки. Такое пустое место называют вакансией. Часто вакансия появляется при кристаллизации - случайно один узел оказывается пустым, и, если следующий слой атомов закрывает подход атомов из раствора или расплава к пустому узлу-вакансии, то узел может оказаться пустым. Вакансию часто называют - дефект по Шоттки.

Междоузельный атом. Атом может разместиться не в узле кристаллической решетки, а в промежутке между атомами - междоузлии, такой дефект называют междоузельным атомом. Появляется междоузельный атом, как и вакансия, часто при кристаллизации - случайно один из атомов в результате теплового движения попадет в промежуток между соседними атомами, и, если его место займет какой либо другой атом, то междоузельный атом так и останется в новом ненормальном положении.

Дефект по Френкелю. Часто вакансия и междоузельный атом возникают парами, в этом случае один из атомов перескакивает из узлового положения в соседнее междоузлие. Причиной такого перескока может быть тепловое движение при сравнительно высоких температурах, порядка температуры плавления, или выбивание атома быстродвижущейся частицей (радиационный дефект). Такая пара дефектов называется дефектом по Френкелю.

Атом примеси. Один из атомов может быть замещен атомом примеси, при этом также получается дефект, называемый **примесным атомом замещения**. Примесный атом может разместиться и в междоузлии, как бы внедрившись в него. Такой дефект, называемый **примесным атомом внедрения**, часто появляется в случае, когда атом примеси значительно меньше атомов кристалла и в решетке кристалла имеются междоузлия достаточного размера; часто примесями внедрения оказываются атомы водорода, бора, углерода. Если атом примеси превосходит по размерам атомы кристалла, то, как правило, он замещает атомы кристалла.

Концентрация дефектов по Шоттки зависит от энергии, необходимой для образования вакансии, температуры, а также концентрации атомов кристаллической решетки:

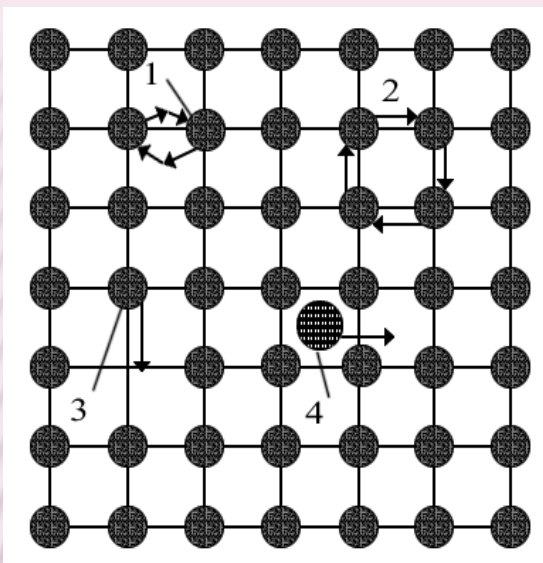
$$n_{ш} = n_0 \exp\left(-\frac{E_{ш}}{kT}\right)$$

Количество вакансий сильно растет с увеличением температуры. Равновесная концентрация дефектов по Френкелю равна:

$$n_{\phi} \approx \sqrt{n_0 n'} \exp\left(-\frac{E_{\phi}}{2kT}\right)$$

n' – концентрация междоузлий.

Атомы в кристаллах могут перескакивать из одного положения в другое. Два или четыре атома могут поменяться местами. Основными механизмами диффузии в твердых телах считают вакансионный, связанный с перегруппировками атомов вблизи вакансий и межузельный, связанный с перемещениями, как правило, сравнительно мелких атомов по междоузлиям.



Наиболее распространенные механизмы диффузии атомов в кристаллах: 1 - обмен местами двух соседних атомов; 2 - обмен местами нескольких соседних атомов; 3 - перескок атома в вакансию; 4 - перескоки межузельных атомов в соседние междоузлия

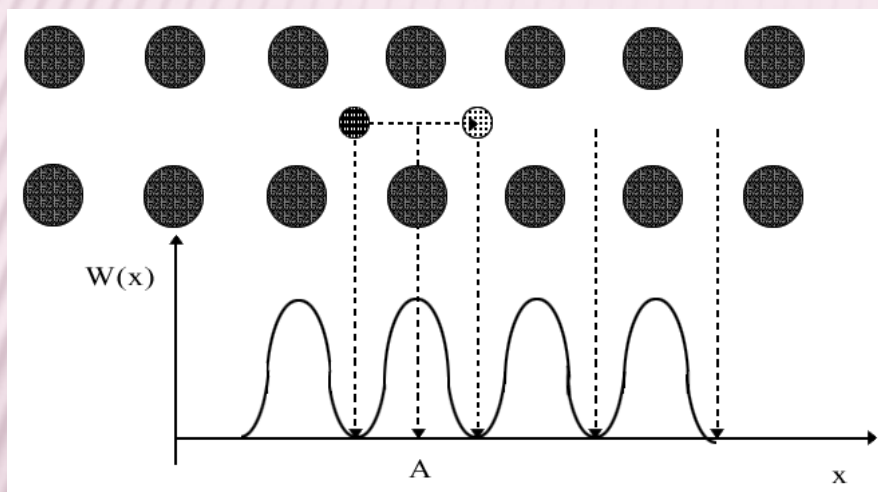
Во всех случаях диффузии атомы должны преодолевать потенциальный барьер, происхождение которого связано главным образом с квантовыми силами отталкивания, сильно увеличивающимися при сближении атомов.

Энергия, необходимая для перескока межузельного атома в соседнее междоузлие, называется энергией активации. Она обычно значительно больше средней энергии теплового движения. Вероятность такого события очень мала и задается формулой Больцмана:

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kt}\right)$$

Поэтому атомы в кристаллах в течение длительного времени испытывают колебания около положения равновесия с некоторой частотой ν , и только очень редко, когда случайно энергия тепловых колебаний превысит энергию активации, могут перепрыгнуть на новое место. Можно приблизительно оценить частоту f таких перескоков как:

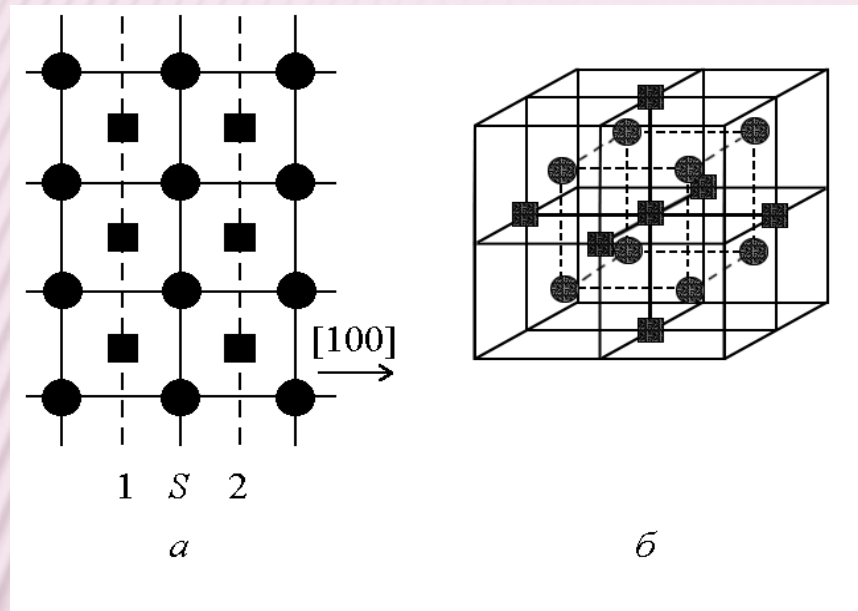
$$f = \nu p$$



С помощью такой модели движения атомов рассчитаем коэффициент диффузии межузельных атомов в случае простой кубической решетки с параметром a . Закон диффузии Фика, связывающий поток числа атомов через площадку и градиент концентрации:

$$\frac{dN}{dt} = -DS \left(\frac{dC}{dx} \right)$$

Пусть на участке площади S плоскости 1 находится N_1 межузельных атомов, а на таком же по площади участке плоскости 2 – N_2 межузельных атомов.



Тогда концентрации межузельных атомов в точках x и $x+\Delta x$ будут равны:

$$C_1 = \frac{N_1}{\Delta V} = \frac{N_1}{Sa} \quad C_2 = \frac{N_2}{\Delta V} = \frac{N_2}{Sa}$$

число атомов ΔN_1 , пересекших за Δt плоскость S слева направо

$$\Delta N_1 = \frac{1}{6} f N_1 \Delta t \quad \text{аналогично} \quad \Delta N_2 = \frac{1}{6} f N_2 \Delta t$$

Общее число атомов, пересекших плоскость, окажется равным:

$$\Delta N = \Delta N_1 - \Delta N_2 = \frac{1}{6} f(N_1 - N_2)\Delta t = \frac{1}{6} f\Delta t(C_1 - C_2)Sa$$

$$C_1 - C_2 = -\frac{dC}{dx}a$$

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = -\frac{1}{6} f \frac{dC}{dx} a^2 S$$

откуда $D = \frac{fa^2}{6}$

Общим для всех случаев диффузии окажется экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от температуры вида:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

Параметры E_a и D_0 определяются экспериментально для каждой пары веществ.

Диффузию в твердых телах в настоящее время наиболее эффективно изучают с использованием "меченых атомов". Для таких исследований на поверхность вещества наносят определенное количество радиоактивных меченых атомов. Затем образец выдерживается при заданной температуре в течение времени достаточного для диффузии "меченых атомов" на глубину порядка 0,3-1 мм. Затем измеряется активность образца. После удаления шлифованием слоя вещества заданной толщины снова измеряется активность образца, и так несколько раз. Таким образом можно определить среднюю глубину проникновения "меченых атомов" в вещество и вычислить коэффициент диффузии при заданной температуре. Проведя серию опытов при различных температурах можно определить параметры E_a и D_0 .

Так атом углерода в альфа-железе при температуре 1800 К перескакивает 10^{11} раз в секунду, при комнатной температуре - 1 раз за десятки секунд. Таким образом, заметную роль диффузия играет только при высоких температурах, сопоставимых с температурой плавления вещества. Кратковременные нагревы для легирования полупроводника примесями используются в полупроводниковой технике изготовления интегральных схем: нанесенные напылением на нужные участки поверхности полупроводникового кристалла легирующие примеси при нагреве на несколько сотен градусов диффундируют в полупроводник и легируют его, образуя в кристалле сложную систему областей полупроводников p- и n-типа.

Диффузия, происходящая главным образом за счет перемещения дефектов, является механизмом постепенного изменения числа дефектов в веществе. Известно, что вероятность образования дефекта при температуре, значительно меньшей температуры плавления вещества, очень мала. Однако обычно число дефектов во много раз больше, так как дефекты зарождались при высоких температурах: либо во время роста кристаллов, либо после закалки от высокой температуры. Постепенно плотность дефектов уменьшается. Происходит это благодаря либо попаданию межузельных атомов в вакансию (рекомбинация дефектов, подобная рекомбинации электронов и дырок в полупроводниках), либо благодаря перемещению дефекта на поверхность кристалла или границы кристаллического зерна. В некоторых случаях точечные дефекты - примесные атомы группируются, образуя выделения новой фазы. Перечисленные процессы называют залечиванием дефектов.

Часто проводят специальные термообработки, состоящие в длительных выдержках детали при постепенно понижающейся температуре, имеющие целью ускорить залечивание дефектов. После такой термообработки количество дефектов меньше меняется впоследствии, а значит, меньше изменяются и свойства материала в процессе его эксплуатации. По таким схемам обрабатывают, например, калиброванные электросопротивления точных приборов, постоянные магниты и т. п.

Влияние точечных дефектов на электропроводность. Электропроводность реальных кристаллов оказывается значительно выше электропроводности идеального кристалла-диэлектрика, вычисленной в рамках зонной теории. Это связано с двумя главными причинами.

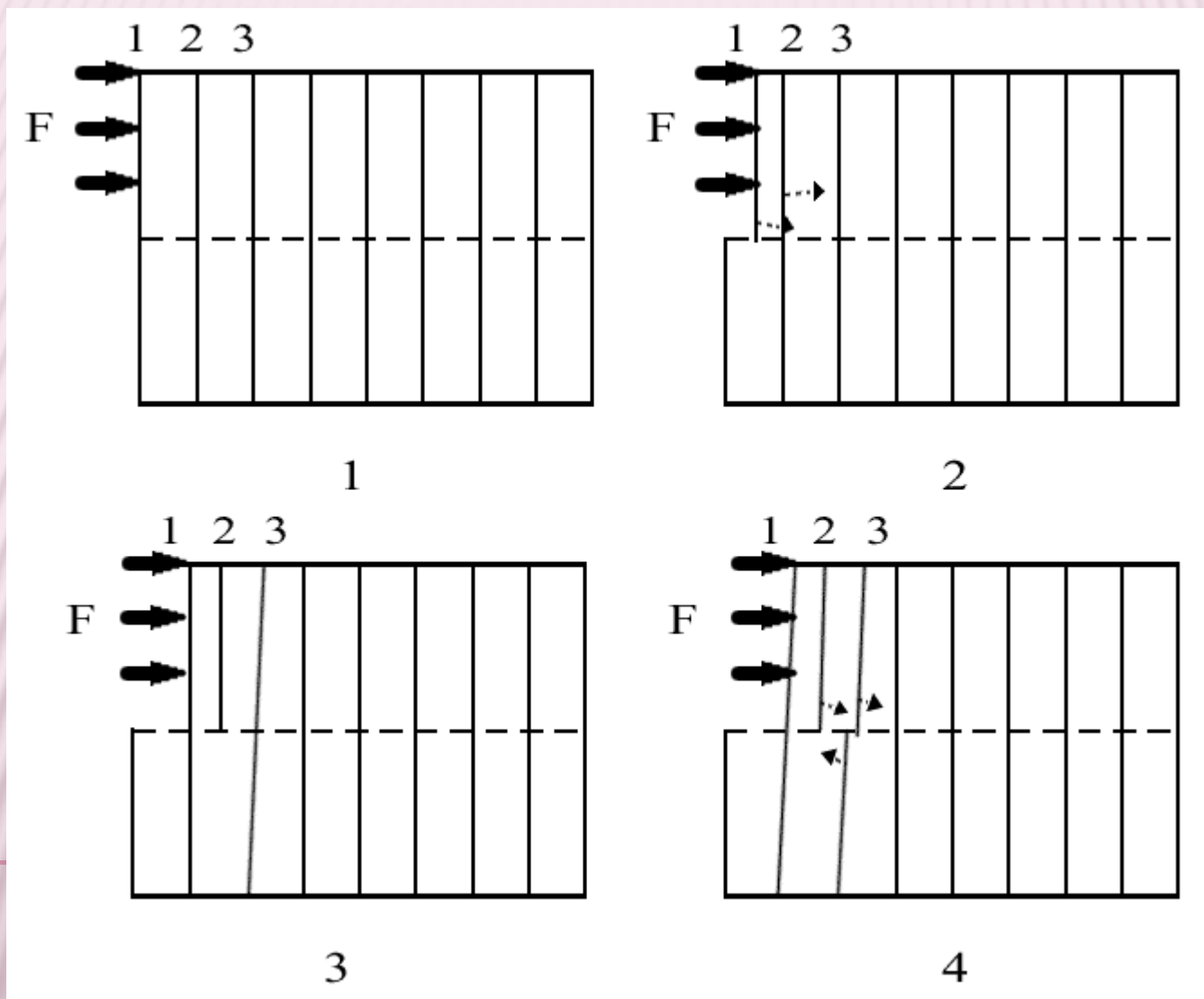
Во-первых, с наличием донорных или акцепторных примесей, которые увеличивают проводимость диэлектрика по тем же механизмам что и полупроводников.

Во-вторых, с облегченным переносом заряда ионами вблизи вакансий в ионных кристаллах (и в меньшей степени межузельными ионами).

Влияние точечных дефектов на окраску кристаллов. Примесные атомы изменяют окраску кристаллов, например, примеси замещения - ионы хрома в кристаллах Al_2O_3 обеспечивают их красную окраску (получаются кристаллы рубина), ионы титана в кристаллах Al_2O_3 обеспечивают их голубую окраску (получаются кристаллы сапфира).

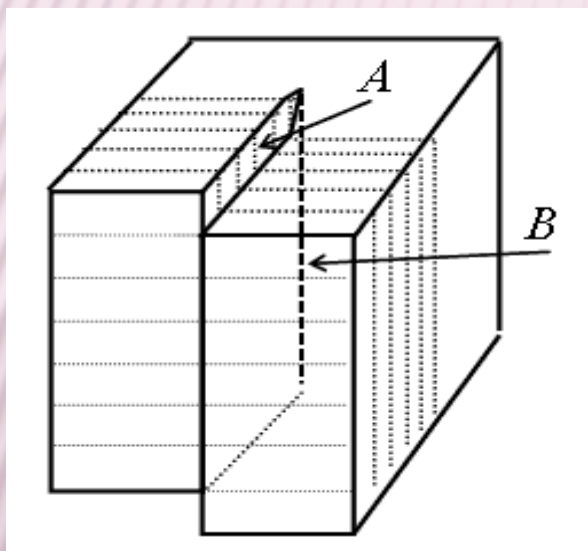
Методы изучения точечных дефектов. Число вакансий в единице объема можно оценить по сопоставлению результатов точного определения параметра решетки рентгеновским методом и точного определения плотности вещества как отношения его массы к объему. Если в кристалле присутствуют и вакансии и межузельные атомы, то описанным методом можно лишь оценить разность чисел вакансий и межузельных атомов в единице объема. Аналогично, плотность дефектов по Френкелю этим методом точно определить не удастся.

Появляется краевая дислокация чаще всего при деформации кристалла по следующей схеме:



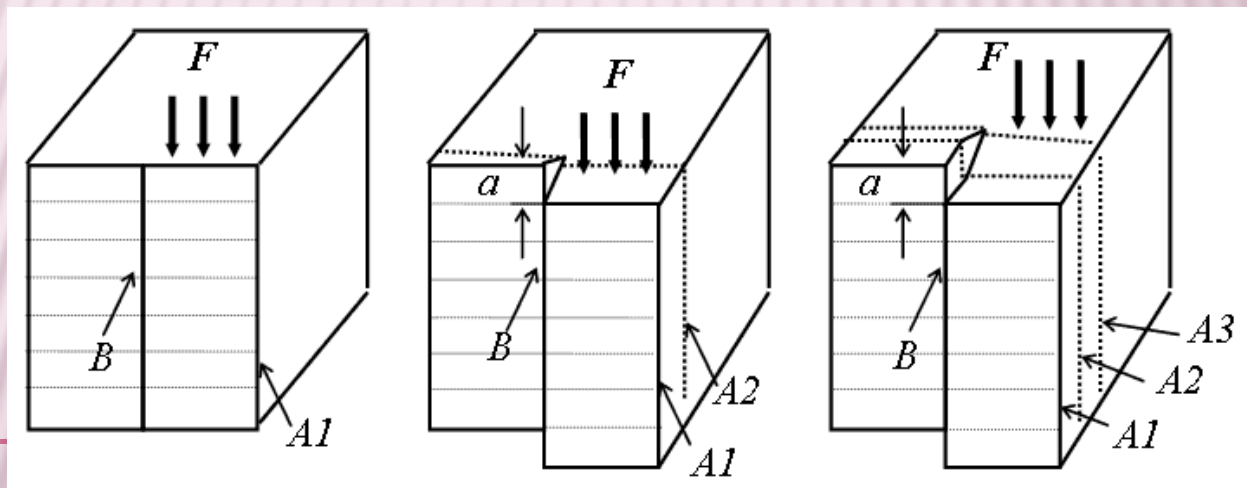
Появляются дислокации при сдвиговых деформациях в плоскостях, наиболее густо занятых атомами, называемых плоскостями скольжения.

В случае **винтовой дислокации** одна часть решетки смещена относительно другой в направлении, параллельном линии дислокации. На рисунке атомы, расположенные слева от половинки плоскости А, остались на месте, а атомы справа от нее смещены вниз на одно межплоскостное расстояние. При этом вблизи линии В возникли очень сильные деформации. Линию В, проходящую через границу полуплоскости А и оставшейся полуплоскости также называют винтовой дислокацией.

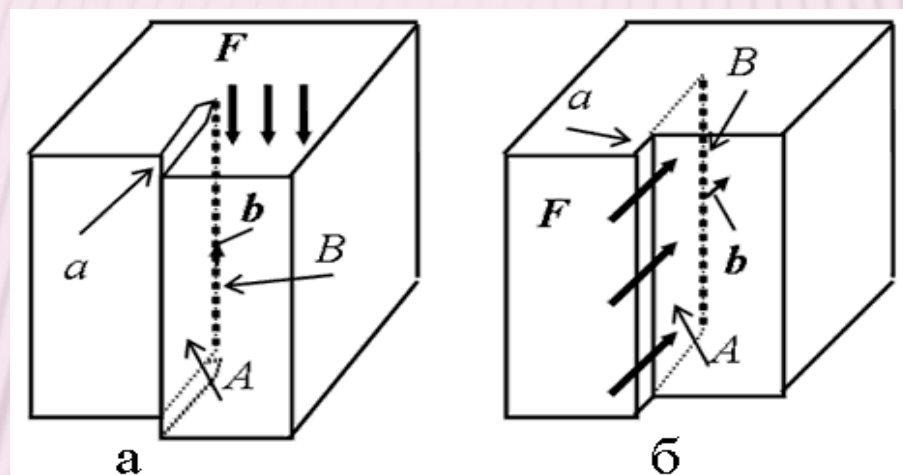


По горизонтальной, теперь уже деформированной плоскости типа (001) можно при повороте вокруг линии В подняться на 1 период кристаллической решетки, а совершив несколько оборотов вокруг линии В можно подняться на несколько периодов решетки, отсюда и название винтовая дислокация. Изображенная на рис. поверхность обеспечивает подъем при движении против часовой стрелке вокруг линии В (если смотреть сверху). Винтовые дислокации бывают правовинтовые и левовинтовые.

Появляется винтовая дислокация при деформации кристалла по схеме, изображенной на рис. Если на кристалл воздействовать силой F (а), то плоскость $A1$ в месте, отмеченном стрелочкой, может "разорваться" по линии B , после чего нижняя и верхняя половинки плоскости $A1$ соединятся со сдвигом на 1 период решетки (б). Если продолжать воздействие на кристалл, то следующая плоскость разорвется, после чего нижняя и верхняя половинки плоскости $A2$ соединятся со сдвигом (в), и так далее. Таким образом в кристалле появится винтовая дислокация, которая при воздействии на кристалл будет перемещаться вдоль плоскости скольжения за счет разрыва-соединения соседних половинок плоскостей.

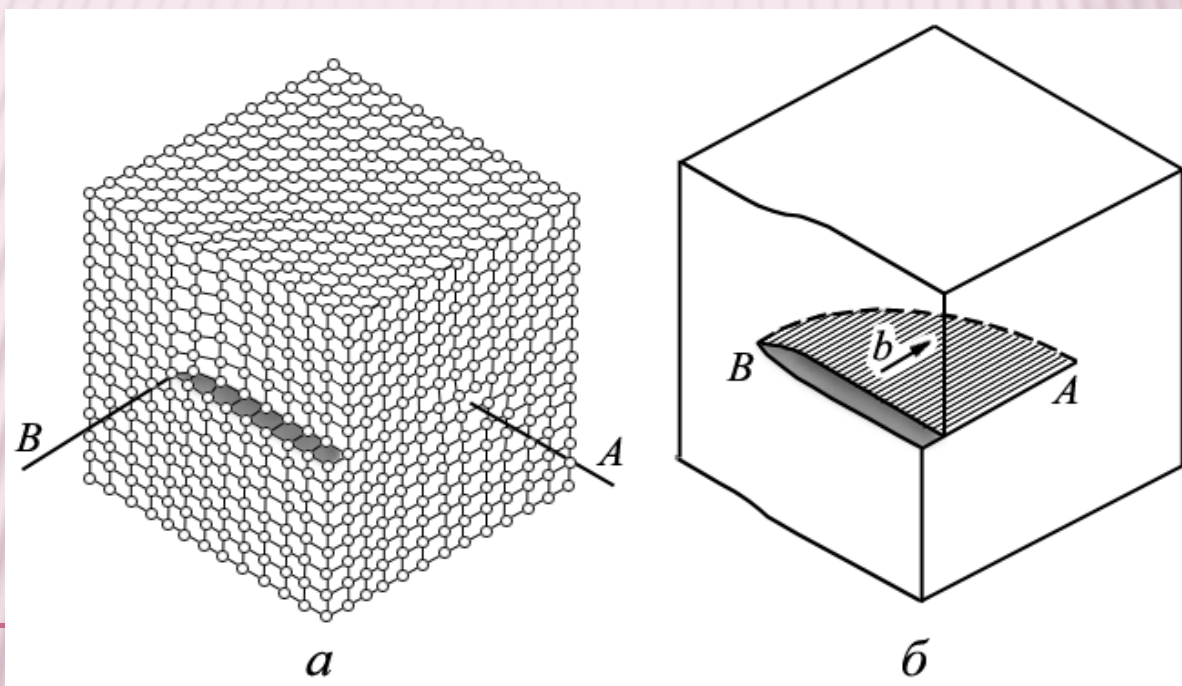


Вектор Бюргерса. Винтовую дислокацию можно получить с помощью следующей модельной операции над кристаллом. Атомы, находящиеся справа от полуплоскости A сместим вниз на одно межплоскостное расстояние и снова соединим атомы связями, проходящими через A . Вектор смещения "левой" части кристалла относительно "правой" является вектором Бюргерса b винтовой дислокации B . Видно, что вектор Бюргерса винтовой дислокации параллелен этой дислокации.



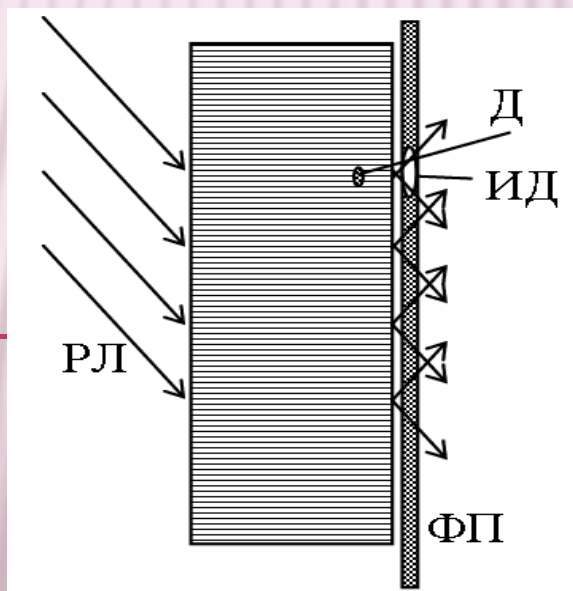
Аналогичным способом можно получить и краевую дислокацию. Для этого "правую" часть кристалла надо сместить вдоль поверхности A "от нас" и срастить связи между всеми атомами, кроме расположенных вдоль линии дислокации B . Вектор смещения этой части кристалла является вектором Бюргерса краевой дислокации. Видно, что вектор Бюргерса краевой дислокации перпендикулярен этой дислокации.

В общем случае деформация в реальном кристалле может быть представлена как результат наложения краевой и винтовой компонент, причем соотношение между ними меняется вдоль линии дислокации. Вектор Бюргерса на протяжении всей дислокации не меняется. Дислокация не может обрываться внутри кристалла; она либо имеет вид замкнутой петли, либо оканчивается на свободных поверхностях кристалла или междолинных границах.

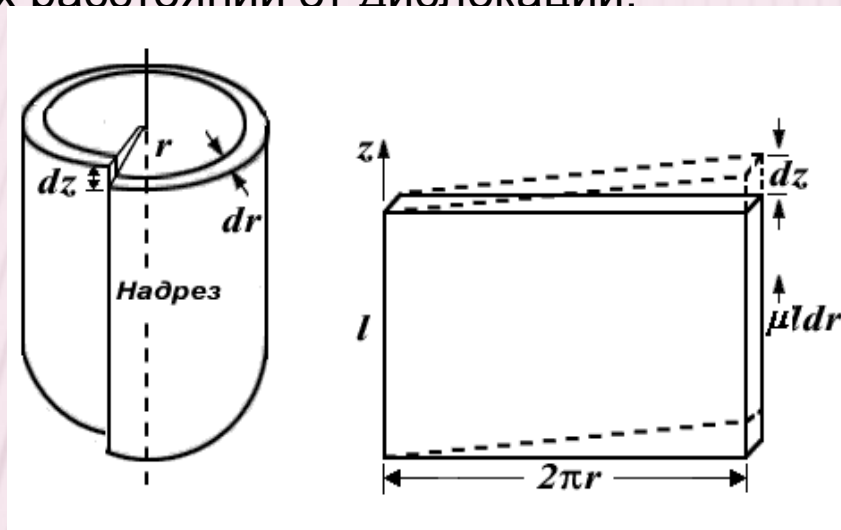


Плотность дислокаций в кристаллах характеризуют числом дислокаций, пронизывающих единицу поверхности, выбранной внутри кристалла, или суммарной длиной дислокаций в единице объема кристалла.

Наблюдать дислокации можно с помощью электронных микроскопов практически при любой их плотности, а в достаточно совершенных монокристаллах - и с помощью рентгеновской топографии - метода основанного на измерении (фотографировании) интенсивности аномального прохождения рентгеновского излучения через совершенный кристалл или же дифракционного отражения от совершенного монокристалла. Заметим, что методы наблюдения дислокаций "видят" не саму дислокацию, а искажения кристаллической решетки вблизи нее.



С дислокацией связана **энергия деформации** кристаллической решетки, которую можно вычислить, используя приближение сплошной среды для удаленных от дислокации участков кристалла и модель взаимодействующих атомов для малых расстояний от дислокации.



На рис. изображена картина упругих деформаций вблизи винтовой дислокации в предположении, что кристалл представляет собой сплошную изотропную среду. На полуплоскости каждый слой разрезан и соединен со сдвигом на вектор Бюргерса b . В таком случае в первом приближении каждый слой можно считать подвергнутым сдвиговой деформации с относительной деформацией

$$\varepsilon = \frac{b}{2\pi r}$$

Плотность энергии сдвиговой деформации может быть вычислена через относительную деформацию ε и модуль сдвига μ .

$$w = \frac{\mu \varepsilon^2}{2} = \frac{\mu}{2} \left(\frac{b}{2\pi r} \right)^2$$

Если эту формулу домножить на объем каждого цилиндра и проинтегрировать по всем допустимым значениям r , то можно получить оценку энергии винтовой дислокации длиной l

$$U = \frac{b^2 l \mu}{4\pi} \ln \frac{R_0}{r_0}$$

В этой формуле следует положить r_0 равным примерно периоду решетки, а R_0 - среднему расстоянию между дислокациями, равному 100-200 периодам решетки. Подставив типичные значения:

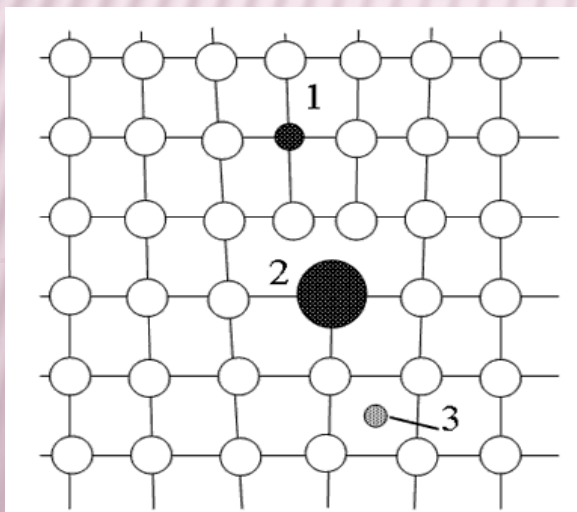
$$b = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}; \quad \mu = 10^{11} \text{ Н/м}^2; \quad r_0 = 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}; \quad R_0 = 200 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

получим плотность энергии винтовой дислокации в расчете на единицу длины

$$\frac{U}{l} = 4 \cdot 10^{-9} \text{ Дж / м}$$

а на одно межатомное расстояние будет 6эВ/атом. Это величина намного превосходящая энергию теплового движения атомов. Поэтому дислокация не может зародиться в результате теплового движения, для этого нужны неравновесные процессы, например деформация кристалла.

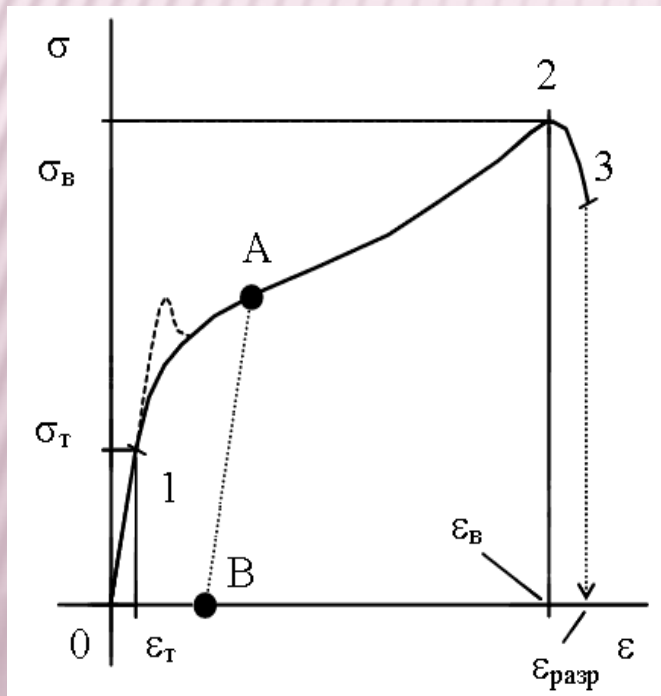
Дислокация создает поля деформаций, которые могут воздействовать на другие дислокации. Благодаря этому дислокации могут притягиваться друг к другу или же отталкиваться. В растянутые места кристаллической решетки энергетически выгоднее переместиться крупным атомам примеси замещения, а в сжатые - мелким атомам примеси замещения. Атомам внедрения, особенно крупным, также выгоднее перемещаться в область растянутой кристаллической решетки вблизи дислокации. В таком случае вблизи дислокации образуется скопление примесей, называемое "шубой дислокации", которое уменьшает локальную деформацию вблизи дислокации и энергию дислокации. При пластической деформации сдвинуть такую дислокацию с места труднее, чем дислокацию без "шубы", поскольку в первом случае дислокация сместится на новое место, где ее энергия будет больше. Считают, что отдельные точечные дефекты и их скопления закрепляют дислокацию.



Энергетически выгодное расположение точечных дефектов вблизи дислокации: более мелкий атом - примесь замещения (1), более крупный атом - примесь замещения (2), атом внедрения (3)

Пластическая деформация кристалла и дислокации. Чтобы придать детали заданные размер и форму, многие материалы в процессе технологической обработки необратимо деформируют. Такие необратимые деформации наблюдаются при сильных деформациях детали, когда не выполняется закон Гука, а напряжение в детали сложным нелинейным образом зависит от относительной деформации.

Рассмотрим процесс растяжения поликристаллического образца. Обычно образец имеет форму длинного цилиндра с утолщениями на концах - для закрепления образца. Этот процесс характеризуют: а) механическим напряжением σ , равным отношению приложенной силы к площади сечения образца, и б) относительным удлинением ε образца:



Участок 0-1 соответствует упругим обратимым деформациям, когда выполняется закон Гука. Участок 1-2 - необратимым пластическим деформациям; если в точке А прекратить деформацию, то состояние образца станет соответствовать точке В. Участок 2-3 соответствует разрушению образца. Часто вблизи точки 1 кривая имеет "зуб текучести". Его происхождение связано с точечными дефектами, из-за которых дислокацию труднее сдвинуть при пластической деформации на новое место, где ее энергия будет больше.

Пути увеличения прочности материалов. В настоящее время используют ряд способов увеличения прочности материалов; большинство из них связаны с введением дополнительных препятствий движению дислокаций. Такими препятствиями являются различные дефекты: 1) выделения другой фазы; 2) точечные дефекты и их скопления (в частности, рассмотренная выше "шуба дислокации"); 3) большие количества дислокаций, тормозящие движение дислокаций за счет взаимодействия друг с другом; 4) ближний порядок в расположении атомов.

Во многих сплавах наблюдается явление, называемое ближним порядком, когда атом одного сорта стремится окружить себя преимущественно атомами другого сорта, при этом достигается меньшая энергия сплава. При движении дислокации разрываются более энергетически выгодные, а формируются менее выгодные связи между атомами. На это требуется большая энергия, что приводит к увеличению усилий, необходимых для смещения дислокации и, в конечном счете, к увеличению прочности материала.

Перечисленные способы хотя и значительно увеличивают прочность, но и, как правило, сильно уменьшают пластичность материала.

Прочность кристаллов может быть больше и при особо малой плотности дислокаций, когда затруднена деформация кристалла по дислокационному механизму.