

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Учебно-научный и инновационный комплекс  
«Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии»

## **ДЕФЕКТЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Электронное учебно-методическое пособие

Составитель: Асабина Е.А.

Учебные дисциплины: «Физическая химия твердого тела»

Специальности, направления:

020100 «Химия», 020201 «Фундаментальная и прикладная химия»,  
240100 «Химическая технология».

Нижегород  
2012

ДЕФЕКТЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. Составитель: Асабина Е.А. Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 65 с.

В электронном учебно-методическом пособии отражены ключевые вопросы теории реальной (дефектной) структуры твердофазных материалов, необходимые для формирования и развития у студентов теоретических представлений о взаимосвязи строения и свойств реальных кристаллических веществ, а также последующего использования ими приобретенных знаний для исследования возможности разработки материалов с заданным комплексом необходимых для практического использования свойств. Рассмотрена классификация дефектов в твердых телах, описаны основные процессы их образования и характеристика динамики развития, показана роль дефектов структуры в формировании химических, электрофизических, оптических и механических свойств твердофазных материалов.

Электронное учебно-методическое пособие соответствует образовательным стандартам третьего поколения по направлениям подготовки 020100 «Химия», 020201 «Фундаментальная и прикладная химия», 240100 «Химическая технология», предусматривающим изучение дисциплины «Физическая химия твердого тела». Оно предназначено для студентов 4 курса дневной формы обучения химического факультета и может быть полезно для студентов, аспирантов и научных сотрудников, занимающихся исследованиями в области химии твердого тела и твердофазных функциональных материалов.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. Структура идеальных и реальных (дефектных) кристаллов. Разновидности дефектов в твердых телах.....	5
1.1. Классификация твердых тел. Уровни структурной организации твердых фаз.....	5
1.2. Идеальные кристаллы: структурные элементы и виды топологии.....	11
1.3. Реальные кристаллы: классификация дефектов.....	12
1.3.1. Основные понятия и определения.....	12
1.3.2. Точечные дефекты.....	14
1.3.3. Линейные дефекты.....	17
1.3.4. Поверхностные дефекты.....	23
1.3.5. Объемные дефекты.....	27
ГЛАВА 2. Образование и развитие структурных дефектов в кристаллах...	28
2.1. Точечные дефекты.....	28
2.2. Линейные дефекты.....	32
2.3. Поверхностные и объемные дефекты.....	41
ГЛАВА 3. Влияние дефектов на свойства материалов.....	42
3.1. Температура плавления реальных кристаллов.....	42
3.2. Центры окраски в твердых фазах.....	43
3.3. Влияние дефектов на транспортные свойства твердых тел.....	44
3.3.1. Механизмы и основные закономерности диффузии.....	44
3.3.2. Хаотическая диффузия. Коэффициент хаотической диффузии.....	49
3.3.3. Зависимость коэффициента хаотической диффузии кислородных вакансий от температуры и давления кислорода.....	51
3.3.4. Химический коэффициент диффузии.....	54
3.3.5. Электропроводность твердых тел.....	56
3.4. Влияние дислокаций на прочность и пластичность твердых материалов.....	60
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	63
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	64

## ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько десятилетий резко увеличился объем наших знаний о природе твердого состояния. Одновременно с этим очень сильно расширились области применения кристаллических твердых тел в самых различных областях техники. Все возрастающие потребности техники стимулируют бурное развитие сравнительно молодой области современного естествознания – химии твердого тела, основными задачами которой являются синтез твердых веществ, изучение их физико-химических свойств, реакций с их участием и в конечном итоге создание материалов с заранее заданными свойствами.

Применяемые в промышленности твердые кристаллические материалы имеют реальную структуру, отличающуюся от идеальной (строго упорядоченной) наличием разнообразных дефектов. Некоторые из них являются неизбежными дефектами синтеза (роста) кристаллов (краевые и винтовые дислокации, границы зерен, поры), другие (точечные дефекты собственные и примесные) могут создаваться или устраняться в процессе термообработки твердого вещества.

Все дефекты, так или иначе, влияют на свойства кристаллических материалов, а иногда их влияние становится определяющим. Те свойства кристаллов, которые сильно зависят от наличия дефектов, называют структурно-чувствительными. К ним относятся электрические, диффузионные, оптические, эмиссионные, фотоэлектрические, магнитные и другие. Следует подчеркнуть, что многие из структурно-чувствительных свойств являются исключительными, нетривиальными, возникающими только вследствие дефектности кристалла.

**Цель и задачи электронного учебно-методического пособия** включают: изложение ключевых вопросов теории реальной (дефектной) структуры твердофазных соединений, формирование теоретических представлений о взаимосвязи строения и свойств веществ для последующего использования приобретенных знаний при исследовании возможности разработки материалов с заданным комплексом необходимых для практического использования свойств.

Данное электронное учебно-методическое пособие предусматривает освоение следующих принципиальных вопросов:

- изложение классификации дефектов в твердых телах;
- описание основных процессов их образования и характеристика динамики развития;
- характеристика роли дефектов структуры в формировании химических, электрофизических, оптических и механических свойств твердофазных материалов.

# ГЛАВА 1. Структура идеальных и реальных (дефектных) кристаллов. Разновидности дефектов в твердых телах.

## 1.1. Классификация твердых тел.

### Уровни структурной организации твердых фаз

Все вещества по своему агрегатному состоянию могут находиться в твердом, жидком, газообразном и плазменном состояниях. Анализ причин существования различных агрегатных состояний вещества позволяет выделить две противоборствующие тенденции. Одна из них - это тенденция к упорядочению, заключающаяся в том, что частицы под влиянием действующих между ними сил располагаются по определенному закону (упорядочиваются). Другая тенденция противодействует первой и направлена на разупорядочение, вследствие того, что собственная энергия частиц превосходит энергию взаимодействия между ними. То есть строение любых систем определяется силами межмолекулярного взаимодействия и тепловым движением частиц.

Полностью упорядоченное состояние вещества может быть реализовано только при низких температурах и высоких давлениях (идеальные кристаллы). Другое предельное состояние, характеризуемое отсутствием какого-либо порядка и взаимодействия движущихся частиц, – это идеальные газы.

Реальное состояние вещества находится между этими двумя предельными состояниями. Преимущественное влияние тенденции упорядочения обнаруживается у твердых кристаллических тел. Для твердого состояния потенциальная энергия, в расчете на одну частицу, превышает кинетическую, благодаря чему частицы располагаются в пространстве упорядоченным образом.

Твердые тела можно классифицировать по различным признакам.

1) **По структурному признаку** их можно разделить на три класса: аморфные, кристаллические и нанодисперсные твердые вещества.

*Аморфные вещества* – это вещества в конденсированном состоянии, структура которых имеет ближний порядок и не имеет дальнего порядка, характерного для кристаллических структур.

Аморфные вещества, как правило, обладают изотропией свойств, то есть не обнаруживают различных свойств в разных направлениях, не имеют определенной точки плавления: при повышении температуры аморфные тела постепенно размягчаются и выше температуры стеклования переходят в жидкое состояние. Вязкость аморфных материалов – непрерывная функция температуры: чем выше температура, тем ниже вязкость аморфного вещества.

Аморфные вещества подразделяют на витроиды (стекла), дисперсные системы и полимеры.

Витроиды – это твердые тела в аморфном состоянии, имеющие стекловидную структуру. Как уже отмечалось, стекла образуются в результате быстрого охлаждения, преимущественно силикатных расплавов. Быстрое охлаждение препятствует созданию упорядоченной структуры. Особенно, если молекулы громоздки, а скорость охлаждения велика.

Дисперсные системы – мельчайшие частицы размером  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  м. к ним относятся коллоиды, золи (органозоли, гидрозолы), пасты, клеи, мастики, краски, латексы и пр. К дисперсным аморфным системам относятся также некоторые горные породы (диатомит, опоки), имеющие общую формулу  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; а также активный кремнезем, который образуется в результате разложения глин при их нагревании.

Полимеры – вещества, характерной особенностью которых является большой размер и большая молекулярная масса молекул. Кроме того, молекулы объединены в структурные единицы, включающих  $10^3$ – $10^5$  молекул-мономеров.

*Кристаллические вещества* – твердые тела, в которых атомы расположены закономерно, образуя трёхмерно-периодическую пространственную укладку – кристаллическую решётку.

Ближний порядок в кристаллических соединениях характеризуется фрагментом структуры, называемым элементарной кристаллической ячейкой. Регулярное повторение элементарной ячейки при переносе (трансляции) вдоль пространственных координат обеспечивает дальний порядок в кристаллах.

Согласно классическим представлениям, кристаллическое состояние является устойчивым состоянием твёрдого тела (с минимумом потенциальной энергии). Аморфное тело метастабильно и с течением времени должно перейти в кристаллическое состояние, однако время кристаллизации часто столь велико, что метастабильность вовсе не проявляется.

Как правило, кристаллы имеют естественную внешнюю форму правильных симметричных многогранников, основанную на их внутренней структуре, то есть на одном из нескольких определенных регулярных расположений, составляющих вещество частиц (атомов, молекул, ионов). Они характеризуются определенной температурой плавления (разложения), при переходе через которую свойства веществ меняются скачкообразно.

Кристаллическое вещество может находиться в поли- или монокристаллическом состоянии.

Отдельные кристаллы, не содержащие границ раздела, являются монокристаллами. Для монокристаллов характерна анизотропия (неодинаковость) свойств в разных направлениях. Это относится к так называемым векторным свойствам (электропроводность, теплопроводность, прочность и ряд других). Например, процесс неупругого деформирования кристаллов всегда осуществляется по вполне определенным системам скольжения, то есть лишь по некоторым кристаллографическим плоскостям и лишь в некотором кристаллографическом направлении. В силу неоднородного и неодинакового развития деформации в различных участках кристаллической среды между этими участками возникает интенсивное взаимодействие через эволюцию полей микронапряжений. Скалярные свойства монокристаллов (внутренняя энергия, теплоемкость, плотность и др.) не зависят от направления.

Твердые поликристаллические вещества состоят из отдельных, порой очень мелких кристаллов, сцепленных между собой межмолекулярными силами. В поликристаллическом веществе, как правило, разное ориентирование

зерен приводит к статистическому усреднению свойств в разных направлениях и такое твердое тело в целом оказывается изотропным.

*Нанодисперсные порошки* – особое состояние веществ, размер частиц которых соизмерим с молекулярными размерами.

Эти малые частицы (диаметром от 3 до 50 нм) обладают уникальными свойствами, зачастую существенно отличающимися от свойств того же вещества в конденсированной фазе и могут иметь различные технологические приложения.

В частности, показано, что с уменьшением размера частиц изменяются параметры элементарной ячейки. Тетрагональность (т. е. отклонение аксиального отношения от единицы) сегнетоэлектрического  $\text{BaTiO}_3$  уменьшается с уменьшением размера частиц порошка; в  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  с уменьшением размера частицы низкочастотная диэлектрическая постоянная уменьшается, а температура Кюри растет. Магнитные поля в микрокристаллической фазе  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ниже таких же полей в массивных кристаллических фазах.

- 2) Структурными элементами в твердых телах могут быть атомы, ионы или молекулы. По природе частиц и по типу химической связи твердые вещества разделяют на молекулярные, ионные, атомные (ковалентные) и металлические.

В узлах *молекулярных* решеток располагаются молекулы, причем энергия взаимодействия между атомами в молекуле намного превышает энергию взаимодействия между молекулами. Фазовые переходы молекулярных кристаллов (плавление, возгонка, полиморфные переходы) происходят, как правило, без разрушения отдельных молекул. Вещества, имеющие молекулярные решетки, обычно обладают низкими температурами плавления и кипения, высоким давлением насыщенного пара. К такому типу относятся, например:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , галогены, благородные газы при низких температурах и многие органические вещества. Энергия связи 4–40 кДж/моль.

В узлах *ионных* решеток находятся ионы противоположных зарядов. Связь между частицами осуществляется за счет электростатических сил притяжения, хотя может налагаться и сила взаимодействия перекрывающихся орбиталей. Ионные кристаллы отличаются высокой температурой плавления. Таковую решетку имеют кристаллы солей металлов. Ионная связь является очень прочной, энергия связи 600–1000 кДж/моль.

В узлах *атомной* решетки находятся связанные друг с другом ковалентной связью атомы. Вещества с такого типа решетками имеют высокую температуру плавления и низкое давление насыщенного пара. Характерным примером является алмаз, в кристаллической решетке которого все межъядерные расстояния и все узлы между связями равны. Это обуславливает его очень низкую энергию и, как следствие, – высокую твердость. Прочность ковалентной связи высока, энергия связи 600–1200 кДж/моль.

*Металлическая* решетка является разновидностью атомной и отличается тем, что в ее узлах находятся атомы и положительно заряженные ионы. В

пространстве между узлами перемещаются электроны, обеспечивающие электронейтральность вещества. Эти подвижные электроны придают металлам характерные свойства: металлический блеск, высокую электропроводность, теплопроводность, пластичность. Энергия металлической связи 80-800 кДж/моль.

Рассмотренные предельные типы химической связи в чистом виде проявляются чрезвычайно редко. Как правило, в твердых телах реализуются различные типы связей, из которых один зачастую преобладает над остальными.

**3) По виду зонной структуры** твердые вещества могут быть классифицированы на проводники, полупроводники и диэлектрики.

В твердом теле, вследствие малых межатомных расстояний, атомы сильно взаимодействуют между собой. Для этого взаимодействия характерны две особенности: (а) снижается высота потенциального барьера между отдельными атомами, при этом валентные электроны могут свободно покидать собственный атом и переходить к другому, образуя различные виды химической связи; (б) при сближении атомов происходит расщепление уровней энергий электронов в оболочках изолированных атомов в полосы, или зоны уровней. Явление расщепления одиночных энергетических уровней в энергетическую зону называется снятием вырождения уровня. При этом каждая зона происходит от соответствующего уровня, который расщепляется при сближении атомов.

В результате распределение электронов по энергиям в твердом теле характеризуется энергетической зонной диаграммой, в которой разрешенные зоны чередуются с запрещенными зонами (рис. 1).

На зонной диаграмме значения энергии откладываются на вертикальной оси, причем считается, что энергия нижних уровней энергии электронов в атоме минимальна. Последняя свободная зона разрешенных энергий для электронов в твердом теле, расположенная над полностью заполненной зоной, называется зоной проводимости. Зона разрешенных энергий, расположенная под зоной проводимости, называется валентной зоной. Энергетический промежуток, отделяющий зону проводимости от валентной зоны, называется запрещенной зоной.

В *проводниках* зона проводимости и валентная зона перекрываются, таким образом электрон может свободно перемещаться между ними, получив любую допустимо малую энергию. При приложении к твердому телу разности потенциалов, электроны смогут свободно двигаться из точки с меньшим потенциалом в точку с большим, образуя электрический ток. К проводникам относят все металлы.

Если ширина запрещенной зоны кристалла порядка нескольких эВ, то тепловое движение не может перебросить электроны из валентной зоны в зону проводимости, и кристалл является *диэлектриком*, оставаясь им при всех реальных температурах.



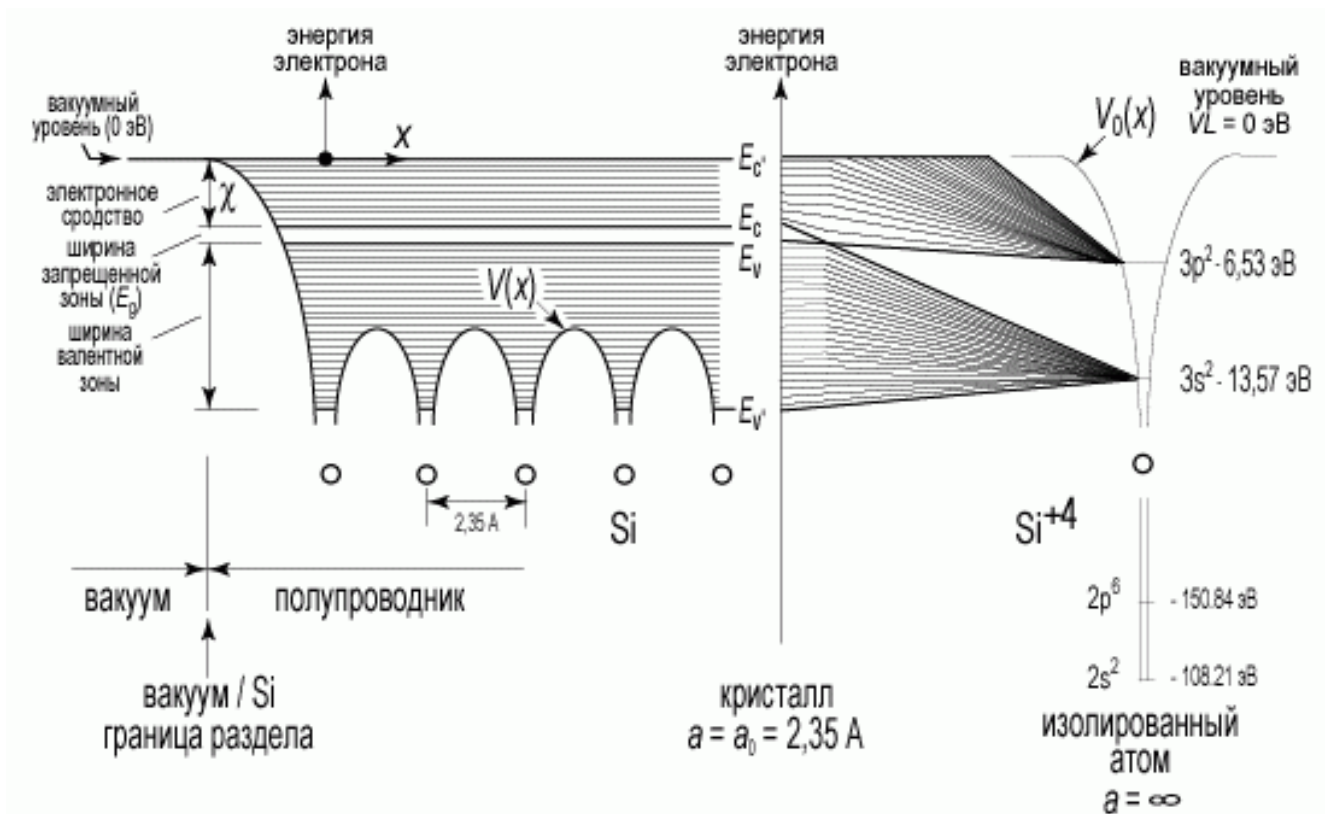


Рис. 1. Структура энергетических уровней в изолированном атоме кремния, а также схематическая структура энергетических зон, возникающих при сближении этих атомов и образовании монокристаллического кремния

Если запрещенная зона достаточно узка (порядка 1 эВ), то переброс электронов из валентной зоны в зону проводимости может быть осуществлен сравнительно легко либо путем теплового возбуждения, либо за счет внешнего источника, способного передать электронам энергию, и кристалл является *полупроводником*.

Различие между металлами и диэлектриками с точки зрения зонной теории состоит в том, что при 0 К в зоне проводимости металлов имеются электроны, а в зоне проводимости диэлектриков они отсутствуют. Различие же между диэлектриками и полупроводниками определяется шириной запрещенных зон: для диэлектриков она довольно широка (например, для NaCl она составляет 6 эВ), для полупроводников — достаточно узка (например, для германия — 0.72 эВ). При температурах, близких к 0 К, полупроводники ведут себя как диэлектрики, так как переброса электронов в зону проводимости не происходит. С повышением температуры у полупроводников растет число электронов, которые вследствие теплового возбуждения переходят в зону проводимости, то есть электрическая проводимость проводников в этом случае увеличивается.

Помимо рассмотренных выше различных вариантов классификации твердых тел, для кристаллических веществ существует своя иерархия. Рассматривают **три уровня структурной организации частиц в кристаллах**.

- а) идеальная структура (структура отдельных кристаллов);
- б) реальная структура (дефектные структуры реальных кристаллов, включая структуру поверхностных слоев);
- в) микроструктура (текстура поликристаллических твердых тел)

*Идеальным* называется кристалл, каждый атом которого имеет идентичное окружение соседних атомов, то есть определенное их число и на строго фиксированном расстоянии. При смещении идеального кристалла на величину трансляционного вектора он совмещается сам с собой. В результате такого единичного сдвига полностью восстанавливается исходная кристаллографическая конфигурация атомов и, следовательно, сохраняется прежняя кристаллическая структура.

Кристалл, часть атомов которого не имеет идентичного окружения, является несовершенным, *реальным*. Области нарушения правильного, идеального строения кристаллической решетки называют дефектами. Иными словами, под *дефектами кристаллического строения* можно понимать нарушения в периодичности расположения атомов в пространстве, в результате которого не все атомы имеют одинаковое окружение. Отклонения атомов от равновесных положений вследствие тепловых колебаний или упругих смещений к дефектам кристаллической решетки не относятся.

Строго говоря, полностью упорядоченное кристаллическое состояние реально не может быть осуществлено, приближение к нему (идеальный кристалл) имеет место при стремлении температуры к 0 К. Реальные тела в кристаллическом состоянии всегда содержат некоторое количество дефектов, нарушающих как ближний, так и дальний порядок. Особенно много дефектов наблюдается в твердых растворах, в которых отдельные частицы и их группировки статистически занимают различные положения в пространстве. Некоторые свойства веществ на поверхности кристаллов и вблизи нее существенно отличаются от этих свойств внутри кристаллов, в частности, из-за нарушения симметрии.

Большинство тел в кристаллическом состоянии является поликристаллическими и представляет собой сростки большого числа мелких кристаллитов (зерен) – участков размером  $10^{-1}$ – $10^{-3}$  мм, неправильной формы и различно ориентированных. Зерна отделены друг от друга межкристаллитными слоями, в которых нарушен порядок расположения частиц. В межкристаллитных слоях происходит также концентрирование примесей в процессе кристаллизации.

Из-за случайной ориентации зерен поликристаллическое тело в целом (объем, содержащий достаточно много зерен) может быть изотропным. Однако обычно в процессе кристаллизации и особенно пластической деформации возникает *текстура* – преимущественная ориентация кристаллических зерен в определенном направлении, приводящая к анизотропии свойств. Таким образом, под словом *текстура* обычно имеется в виду учёт размеров, формы кристаллитов и их взаимного расположения.

## 1.2. Идеальные кристаллы: структурные элементы и виды топологии

Из представления об однородности кристалла, трехмерной периодичности в расположении составляющих его одинаковых материальных частиц возник абстрактный геометрический образ – бесконечная *пространственная решетка*. Для ее построения достаточно задать в пространстве четыре точки так, чтобы на одной прямой было не больше двух точек, а в одной плоскости – не больше трех. Остальные точки бесконечной решетки, которые называются *узлами решетки*, получаются путем параллельных переносов (трансляций) в трех некомпланарных направлениях. Другими словами, пространственная решетка представляет собой совокупность всех трансляций.

Во многих кристаллических структурах атомы благодаря особо прочному химическому связыванию объединяются в некоторые устойчивые и относительно изолированные группировки, которые удобно рассматривать как *структурные единицы* кристаллов. Они могут переходить почти без изменений из одной кристаллической структуры в другую. Выделение структурных единиц по их кристаллохимическим и геометрическим признакам позволяет определить характерные черты строения кристалла – *мотив структуры*.

Если в кристалле все атомы связаны друг с другом одинаковыми или близкими по типу химическими связями и их координационные числа одинаковы или близки, то его структура называется *изодесмической* («десмос» - греч. – связь). Примерами изодесмических структур являются структуры металлов, ионных (NaCl, шпинель) или ковалентных (алмаз) веществ. Структурными единицами таких кристаллов служат сами атомы, образующие трехмерную сетку приблизительно равноценных связей.

Устойчивые обособленные группировки атомов появляются в кристалле тогда, когда связи в нем разного типа. Такие структуры называют *анизодесмическими* (или *гетеродесмическими*). Типичным примером являются молекулярные органические кристаллы, в которых атомы внутри молекулы связаны прочными ковалентными связями, а молекулы объединяются между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми связями. В неорганических кристаллах прочные структурные группировки составляют комплексные анионы типа  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и т. п.

Существует классификация кристаллических структур, критерием которой служит характер межъядерных расстояний между частицами (геометрический фактор) структуры. При этом протяженность структурных группировок в отдельных направлениях можно характеризовать числом измерений трехмерного пространства  $k$ , в которых они ограничены. Число  $m = 3 - k$  указывает на число измерений пространства, в которых структурные группировки бесконечны и периодичны. Выделяют пять различных типов структур: координационные, островные, цепочечные, слоистые и каркасные.

В *координационных* структурах атомы не образуют каких-либо конечных или бесконечных группировок, а распределяются по всему кристаллическому пространству равномерно, то есть эти структуры изодесмичны. Координация атомов одинакова (NaCl) или приблизительно одинакова (шпинель) во всех направлениях. Таким структурам соответствует  $k = 0$ ,  $m = 3$ .

Четыре остальных типа структур – гетеродесмические.

*Островные структуры* состоят из отдельных конечных группировок (часто молекул), внутри которых реализуется один тип связи, а между ними – другой. Эти группировки пространственно ограничены во всех трех измерениях ( $k = 3, m = 0$ ). Например, в островной структуре кристаллического хлора, построенной из отдельных двухатомных молекул  $\text{Cl}_2$ , ковалентная связь между атомами хлора соседних молекул молекулярная.

*Цепочечные структуры* ( $k = 2, m = 1$ ) могут иметь как нейтральные, так и валентно-насыщенные цепи. Примером первого типа является молекула селена, где между атомами Se, встроенными в цепи, реализуется ковалентная связь, а между атомами разных цепочек – связи, близкие к Ван-дер-Ваальсовым.

К *слоистым структурам* ( $k = 1, m = 2$ ) можно отнести структуру графита, где ковалентные с примесью металлической связи реализованы внутри слоя, а Ван-дер-Ваальсовы – между слоями.

Каркасные структуры ( $k = 0, m = 3$ ) представляют собой пространственные (трехмерные) ажурные конструкции из атомных группировок, в которых имеются сравнительно большие пустоты. Примером могут служить различные модификации кремнезема, где трехмерная постройка образована тетраэдрами  $\text{SiO}_4$ , объединенными посредством общих вершин.

Наряду со структурами, которые можно отнести вполне однозначно к одному из указанных типов, существуют и промежуточные структуры с не очень четко выраженными группировками, а также с группировками, разного типа – *гибридные* мотивы.

### 1.3. Реальные кристаллы: классификация дефектов

#### 1.3.1. Основные понятия и определения

Состояние идеального (бездефектного) кристалла теоретически может быть реализовано только при 0 К, когда все узлы кристаллической решетки заняты атомами, неотличимыми друг от друга ни по физической природе, ни по энергетическому состоянию. При этом необходимость существования определенных отклонений от идеальной периодичности в расположении атомов в твердом теле при  $T \neq 0 \text{ K}$  вытекает из статистических соображений. Вследствие флуктуации энергии всегда имеется некоторая вероятность того, что отдельные атомы получают избыточную энергию, достаточную для создания локальных нарушений кристаллической решетки.

Проблема дефектного состояния твердых тел различной природы в настоящее время является одной из важнейших в современной физике и химии твердого тела. Представления о дефектности атомной и электронной структур кристалла лежат в основе описания процессов химических взаимодействий с участием твердых тел, явления электро- и массопереноса, характеристики всех структурно-чувствительных свойств твердых тел.

*Структурные дефекты* - это энергетически возбужденные состояния кристаллической решетки, связанные с нарушением строгой регулярности и способа заполнения узлов кристаллической решетки.

Существует несколько способов классификации дефектов. Самые простые из них следующие: деление дефектов на собственные и примесные, а также рассмотрение дефектов с позиций равновесия в системе (равновесные и неравновесные).

*Примесные дефекты*, как следует из определения, обусловлены присутствием чужеродных атомов или молекул.

*Собственные дефекты* не меняют качественного состава кристалла (меняться может лишь количественный состав). Их возникновение связано с влиянием температуры, механических радиационных и других видов воздействия на твердую фазу.

Концентрация *равновесных дефектов* для конкретного кристалла однозначно зависит от температуры. При повышении температуры концентрация таких дефектов возрастает, а при ее снижении – уменьшается. Причем при возвращении кристалла в исходное состояние (к исходной температуре) концентрация в точности будет соответствовать исходной, которая для данной системы определяется только температурой. Следует, однако, учитывать кинетический фактор, так как перемещение атомов в твердых телах даже при высоких температурах осуществляется достаточно медленно. Поэтому точное соответствие должно учитывать время достижения равновесного состояния.

*Неравновесные дефекты* также подвержены влиянию температуры. Например, если выдерживать кристалл с дефектами при постоянной (обычно, повышенной) температуре достаточно длительное время, может происходить так называемый температурный отжиг дефектов, в процессе которого концентрация неравновесных дефектов уменьшается. Это происходит за счет возрастания их подвижности. Однако, при возвращении кристалла к исходной (пониженной) температуре концентрация таких дефектов не восстанавливается, то есть отсутствует прямая связь концентрации дефектов с температурой, которая имеет место в случае равновесных дефектов.

Наиболее детальной является классификация дефектов по геометрическим признакам. Тогда выделяют 4 класса дефектов: точечные, линейные, поверхностные и объемные.

1) **Точечные (нульмерные) дефекты** малы во всех измерениях, их размеры по всем направлениям не превышают нескольких атомных диаметров. Они состоят из одного атома (если это атом примеси) или дефектной позиции (если кристалл не содержит примесных атомов).

2) **Линейные (одномерные) дефекты** – это нарушение линейной последовательности узлов решетки, вдоль которой обрывается периодичность структуры.

3) **Поверхностные (двумерные) дефекты** – это ошибки в наложении слоев атомов, а также границы, отделяющие различные области идеальной или близкой к идеальной периодической структуры кристалла.

4) **Объемные (трехмерные дефекты)** имеют в трех измерениях сравнительно большие размеры, несопоставимые с величинами атомных

диаметров. К ним относятся микропустоты, включения другой фазы, поры, трещины.

### 1.3.2. Точечные дефекты

В кристаллах наиболее распространены два типа точечных дефектов: вакансии и междоузлия (рис. 2).

**Вакансией** называется дефект, который образуется, когда один из узлов решетки оказывается не занятым атомом. В результате образования вакансии происходит некоторое перемещение соседних с дефектом атомов, и решетка оказывается напряженной.

Для ионных кристаллов вакансии бывают двух типов: катионные и анионные. Часто ионные вакансии являются бинарными (то есть в твердом веществе одновременно появляются анионные и катионные вакансии) и стехиометрическими, то есть соответствуют стехиометрической формуле соединения. Например, в NaCl количество катионных и анионных вакансий относится как 1:1, в кристаллах CaCl<sub>2</sub> – как 1:2, в Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – 1:3 и т.д.

Противоположным случаем является точечный дефект, связанный с внедрением атома в **междоузлие**. Межузельные атомы являются как бы избыточными, лишними атомами и располагаются между регулярными узлами решетки. Ими могут быть примесные атомы внедрения (в твердых растворах внедрения), замещения (в твердых растворах замещения, если их размеры превышают размеры основных атомов) и атомы, покинувшие свои позиции в кристаллической решетке с образованием вакансии. Причем если вакансии и примесные атомы замещения могут находиться в любых узлах решетки, то примесные атомы внедрения располагаются преимущественно в таких микропорах, где для них имеется достаточно свободного пространства. Так, атомы внедрения в металлах с кубической решеткой предпочтительно размещаются в октаэдрических незанятых позициях.

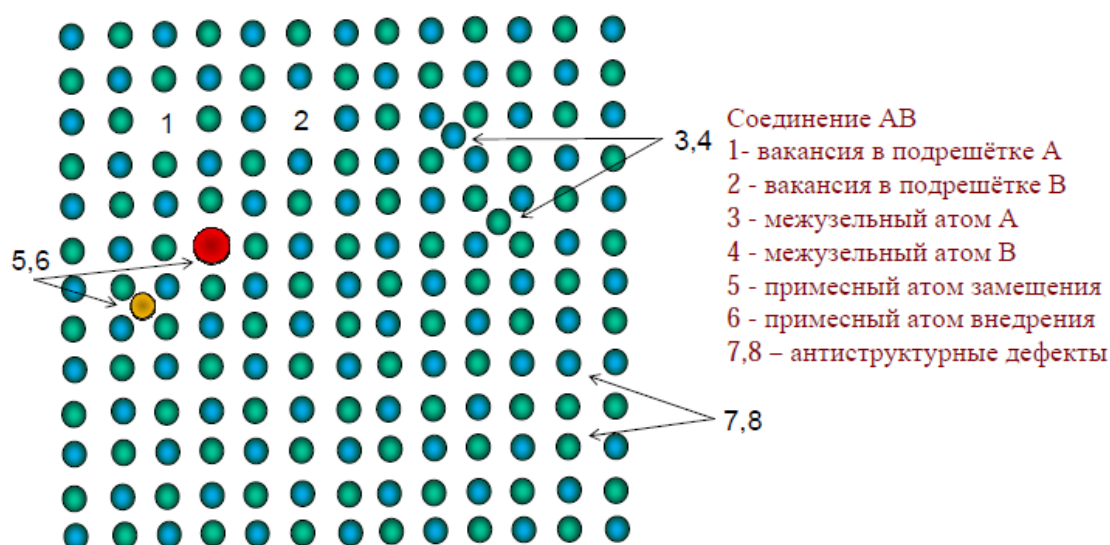


Рис. 2. Разновидности точечных дефектов

Появление точечных дефектов вызывает упругие искажения в кристаллической решетке. Пустой узел (вакансия) можно рассматривать как центр всестороннего растяжения, а межузельный атом – сжатия. Напряжение и деформация вокруг такого центра возмущения решетки убывает пропорционально  $1/r^3$  ( $r$  – расстояние). Это означает, что упругие искажения, вызываемые точечными дефектами, быстро затухают по мере удаления и только на расстоянии 1–2 атомных диаметров от центра дефекта создаются заметные смещения соседних атомов из равновесных положений. Отметим, что наибольшие искажения решетки вносятся межузельными атомами. Как результат – энергетические затраты на их образование в несколько раз выше, чем для вакансий.

Появление точечных дефектов в кристалле может быть результатом тепловых флуктуаций. Под их воздействием атом, преодолев энергетический барьер, может перейти в междоузлие. В таком случае происходит образование сразу двух точечных дефектов – вакансии и межузельного атома. Такая комбинация «вакансия – межузельный атом» называется **дефектом Френкеля** (рис. 3). Поскольку размеры катионов и анионов в ионных кристаллах могут сильно различаться, то возникают преимущественно катионные или анионные дефекты Френкеля.

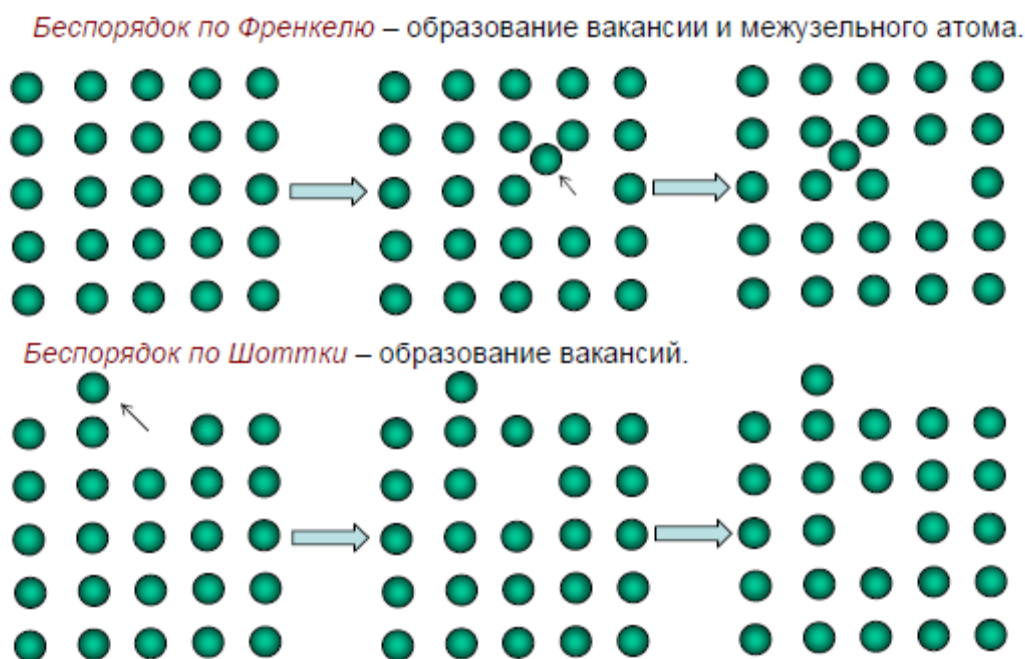


Рис. 3. Механизмы образования точечных дефектов по Шоттки и по Френкелю

При образовании точечных дефектов возможен случай, когда одинаковое количество катионов и анионов выходят на поверхность кристалла, занимая поверхностные узлы. При этом в поверхностном слое кристалла образуется вакансия. При замещении вакансии атомом, лежащим глубже, она может продиффундировать в объем кристалла. Поскольку покинувший узел атом остается на свободной поверхности кристалла, в решетке сохраняется только

один дефект – вакансия. Такую разновидность дефектов принято называть **дефектом по Шоттки** (рис. 3). Дефекты Шоттки в ионных кристаллах являются бинарными и стехиометрическими. Таким образом, в обоих приведенных случаях (дефекты по Шоттки и по Френкелю) стехиометрия соединения не нарушается.

При рассмотрении **причин образования** также выделяют несколько разновидностей точечных дефектов.

**Тепловые дефекты.** Обмен кристалла теплом с внешней средой приводит к образованию вакансий и межузельных атомов в результате тепловых флуктуаций. При 0 К тепловых дефектов нет, максимальная концентрация тепловых дефектов наблюдается вблизи температуры плавления.

При тепловом движении частиц в кристалле атом, преодолев энергетический барьер, может покинуть узел решётки и занять межузельное положение. Поскольку при этом соседние с межузельным атомы смещаются от центра межузлия к периферии, то перемещение атома из узла в межузлие связано с большими затратами энергии. Появление атома в межузлии сопровождается образованием вакансии. Попавший в межузлие атом сможет под влиянием тепловых колебаний (его самого и соседних с ним атомов) переместиться в соседнее положение. Если на своем пути он встретит вакансию и попадает в нее, то два дефекта в кристалле при этом исчезнут. Таким образом, в реальном кристалле все время появляются и исчезают точечные дефекты.

**Дефекты нестехиометрии и дефекты, обусловленные присутствием примесных атомов.** Обмен кристалла веществом с внешней средой приводит к изменению химического состава кристалла. Отклонение химического состава от стехиометрического приводит к образованию вакансий и межузельных атомов – дефектов нестехиометрии.

Присутствие в кристалле примесных атомов также может вызывать образование вакансий и межузельных атомов. Содержание точечных дефектов в кристаллах может меняться при их легировании, то есть при введении малых количеств добавок. Обычно вещества, используемые в качестве примесей, образуют с основным веществом твёрдые растворы. Различают примесные дефекты, которыми являются собственно примесные атомы или ионы в решётке, и примесные дефекты, возникающие вследствие замещения основного атома решётки атомом примеси.

**Электронные дефекты.** Электроны условно можно разделить на связанные, которые локализованы на атомах или образуют связи между ними, и свободные, которые могут перемещаться по кристаллу.

При 0 К все электроны локализованы на атомах и химических связях между соседними атомами. При повышении температуры некоторые электроны изменяют своё связанное положение, становятся свободными, и кристалл становится проводящим. То есть повышение температуры от 0 К можно рассматривать как отклонение положения электрона от некоторого



идеализированного. А в системе ковалентно связанных атомов после удаления электрона остаётся вакантное место – дырка, заряженная положительно.

**Антиструктурные дефекты.** Для многих двух- и более компонентных кристаллов характерно изменение способа расположения частиц в решётке при изменении температуры. Такие процессы называются переходами типа порядок-беспорядок. Предельным случаем беспорядка является произвольное распределение различных атомов по позициям, которые при низких температурах (наличие порядка) предназначены определённому типу атомов. Возникновение порядка в расположении атомов разного сорта сопровождается появлением максимумов на рентгенограммах. Антиструктурные дефекты (беспорядок) могут возникать в самых разных классах твёрдых веществ – от металлов до химических соединений.

### 1.3.3. Линейные дефекты

Такие дефекты характеризуются большой протяжённостью (во много периодов кристаллической решётки) нарушения периодичности в одном направлении. При этом нарушения периодичности в двух других направлениях редко превышают несколько параметров кристаллической решётки и обусловлены релаксационными процессами, то есть частичным смещением атомов относительно равновесного положения при возникновении линейного дефекта.

К линейным дефектам относят дислокации, микротрещины, неустойчивые образования в виде цепочки точечных дефектов.

**Дислокации** возникают при пластической деформации кристаллов и при их дальнейшей механической обработке. Это устойчивые линейные дефекты, для них не наблюдается явной зависимости концентрации дефектов от температуры.

Основные разновидности дислокаций – краевые и винтовые (рис. 4).

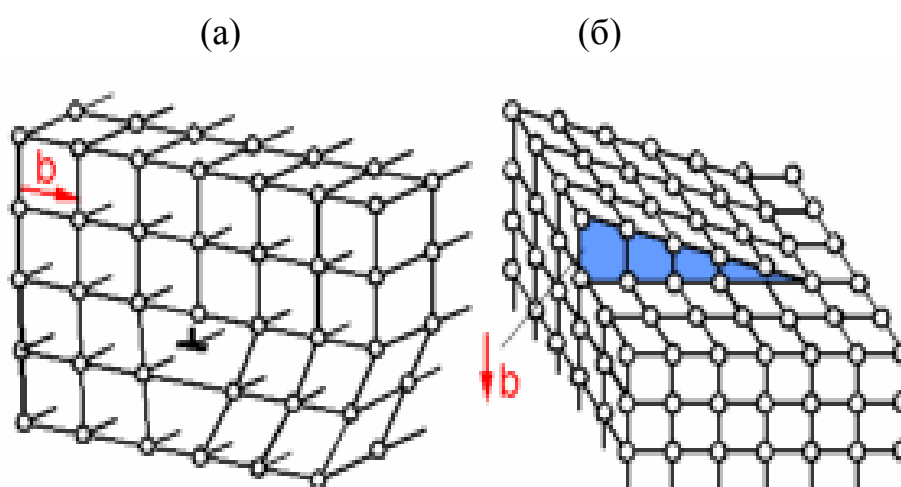


Рис. 4. Краевые (а) и винтовые (б) дислокации

**Краевые дислокации** представляют собой границы неполной атомной плоскости. В центре такой дислокации находится искажённая плоскость с

отличными от равновесных межатомными расстояниями. Эта область транслируется вдоль линии дислокации.

Представление о краевой дислокации можно получить из рассмотрения относительно простой модели. На рис. 5 показан параллелепипед, верхняя часть которого сдвинута относительно нижней на одно межатомное расстояние. При этом зафиксировано положение, когда сдвиг охватил лишь часть плоскости скольжения. Здесь  $ABCD$  – участок плоскости скольжения, в котором произошел сдвиг,  $AB$  – граница этого участка.

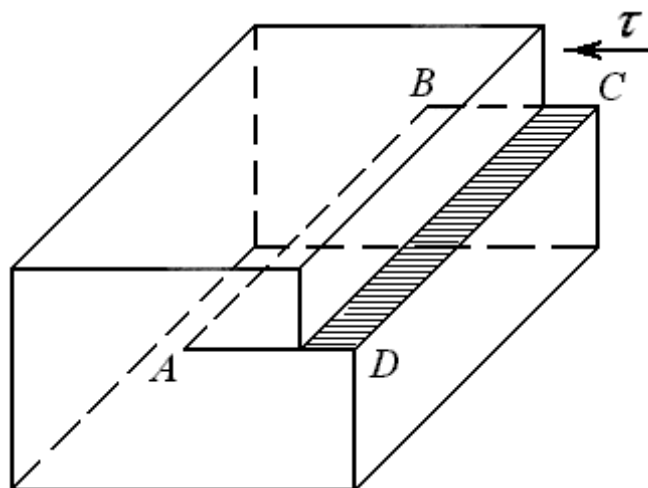


Рис. 5. Краевая дислокация  $AB$  в кристалле. Стрелкой показано направление напряжения сдвига

В изображенном на рис. 4а случае в верхней части кристалла находится неполная атомная плоскость, не имеющая продолжения в нижней половине кристалла. Таковую полуплоскость (ее называют экстраплоскостью) можно рассматривать как лишнюю неполную плоскость, «втиснутую» в кристалл. Непосредственно вблизи края экстраплоскости решетка сильно искажена. Выше края решетка оказывается сжатой, а ниже – растянутой. Атом, расположенный на самом крае полуплоскости, имеет меньшее число соседей, чем атом, находящийся внутри совершенного участка решетки. Таким образом, вдоль края экстраплоскости тянется область несовершенной решетки.

Область несовершенного кристалла вокруг края экстраплоскости называется краевой дислокацией. При этом дислокация представляет собой границу зоны сдвига, отделяющую ту часть плоскости скольжения, где сдвиг уже произошел, от той части, где он еще не начинался. При макроскопическом рассмотрении такая граница зоны сдвига внутри кристалла является геометрической линией ( $AB$  на рис. 5), а при микроскопическом – областью несовершенства решетки. Причем протяженность в одном направлении этого дефекта такая же, как и длина края полуплоскости. В плоскости, перпендикулярной дислокационной линии, область рассматриваемого несовершенства имеет весьма малые размеры – примерно от 2 до 10 атомных диаметров.

Лишняя полуплоскость может находиться выше и ниже плоскости скольжения, в первом случае дислокацию условно принято называть положительной, а во втором – отрицательной. Обе дислокации обозначаются специальными значками – соответственно  $\perp$  и  $\top$ . Положительные и отрицательные дислокации движутся по плоскости скольжения в противоположных направлениях, создавая сдвиг одного и того же знака.

При рассмотрении теории дислокаций часто используют понятия контура Бюргера и вектора Бюргера.

Контур Бюргера представляет собой замкнутый контур, проведенный в кристалле в области неискаженного материала и охватывающий линейный дефект решетки. На рис. 6а показано построение этого контура в совершенном кристалле, не имеющем дислокаций. За исходную точку принят атом  $A$ . двигаясь вниз на пять межатомных расстояний, в точке  $B$  повернем направо и пройдем такой же отрезок в пять шагов (до узла  $C$ ), а затем поднимемся до узла  $D$  (вновь то же расстояние) и вернемся к исходному атому  $A$ . в результате такой процедуры получится замкнутый контур.

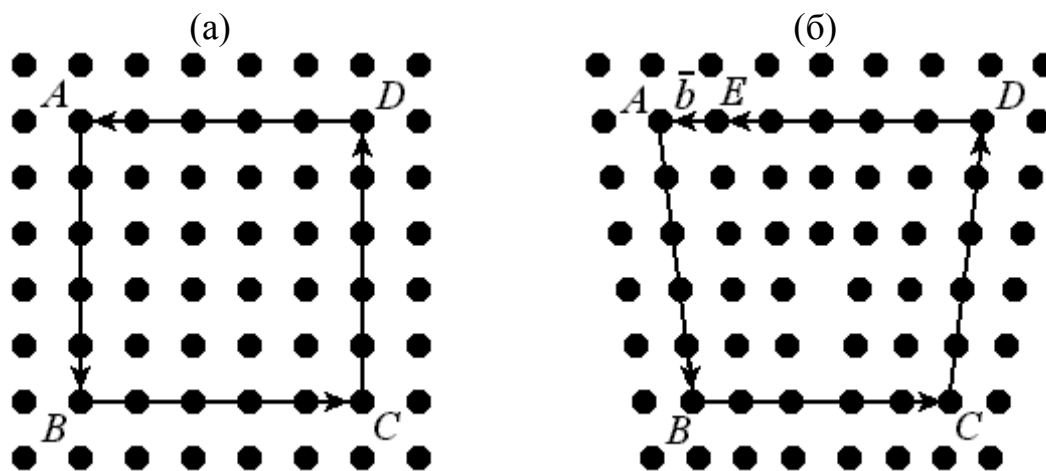


Рис. 6. Контур Бюргера в совершенном кристалле (а) и кристалле, имеющем линейный дефект (б)

Построим теперь аналогичный контур в кристалле, содержащем дислокацию (рис. 6б). если полностью повторить предыдущий путь при движении от узла  $A$  через позиции  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , то легко видеть, что контур окажется незамкнутым. Чтобы вернуться в исходный узел  $A$ , требуется совершить еще один шаг на величину межатомного расстояния. Иными словами, для замыкания контура нужен отрезок  $EA$ . Вектор  $\vec{b}$ , проведенный из узла  $E$  в узел  $A$  и замыкающий контур, называется вектором Бюргера. Таким образом, дислокацию можно охарактеризовать не только как границу незавершенного сдвига, но и как одномерный дефект, для которого вектор Бюргера отличен от нуля. Вектор Бюргера показывает величину и направление сдвига, вызванного движением дислокации. Он считается важной количественной характеристикой дислокации, которая определяет энергию дислокации, является показателем упругих искажений решетки, создаваемых этим дефектом и мерой ее подвижности.

Можно также отметить, что вектор Бюргерса рассматривается и как трансляционный вектор, так как перенос на его величину и по его направлению переводит кристалл в положение самосовпадения – после завершения сдвига на величину вектора  $\bar{b}$  прежняя конфигурация атомов в решетке полностью восстанавливается.

Принятая форма записи вектора Бюргерса позволяет отразить его величину и направление. Величина вектора выражается через его проекции на координатные оси (или ребра элементарной ячейки), измеренные в масштабных единицах (или параметрах решетки):

$$\bar{b} = [b_x b_y b_z],$$

где  $b_x, b_y, b_z$  – координаты (алгебраические проекции) вектора. Если принять, что  $b_x = n \cdot a \cdot u, b_y = n \cdot a \cdot v, b_z = n \cdot a \cdot w$  ( $a$  – параметр решетки;  $u, v, w$  – кристаллографические индексы направления;  $n$  – число), то вектор Бюргерса можно выразить как:

$$\bar{b} = na[uvw].$$

В этой записи  $na$  отражает (в долях параметра решетки) величину вектора, а  $[uvw]$  – его кристаллографическое направление.

Мощность (или модуль) вектора Бюргерса принято представлять в виде выражения:

$$|\bar{b}| = b = na\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$$

В простой кубической решетке вектор Бюргерса дислокации (представляющий минимальный трансляционный вектор) записывается как  $\bar{b} = a[100]$ , а его мощность равна  $a$  (рис. 7а).

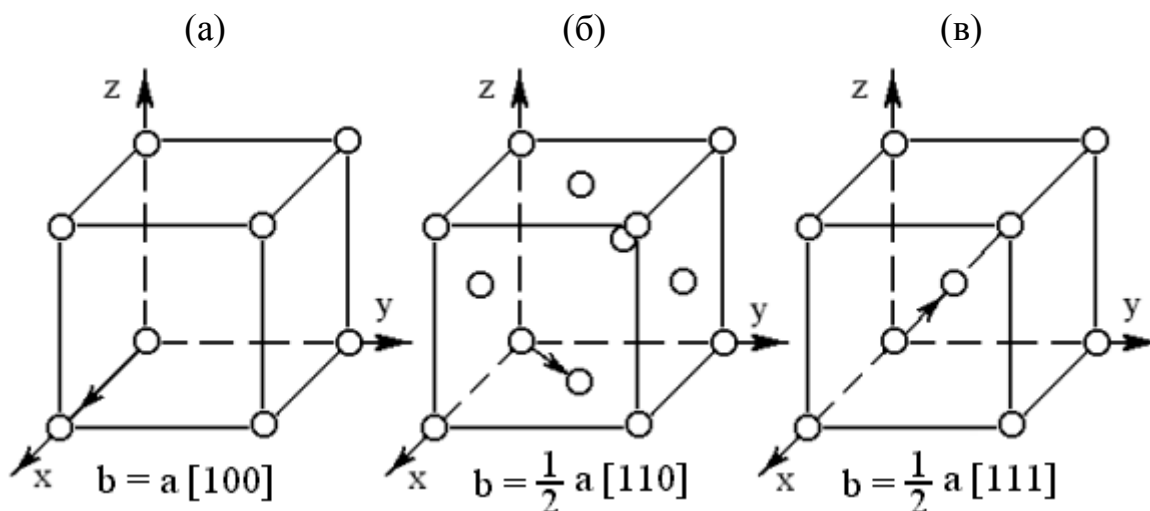


Рис. 7. Векторы Бюргерса дислокаций в простой кубической (а), гранецентрированной (б) и объемцентрированной (в) решетках

В гранецентрированной кубической решетке наименьший трансляционный вектор (вектор Бюргерса) соединяет вершину куба с центром прилегающей грани (рис. 7б), и его можно выразить в виде  $\bar{b} = \frac{a}{2}[110]$ . При

этом мощность  $|\bar{b}| = a\sqrt{2}/2$ . Соответственно в объемно-центрированном кубе (рис. 7в) вектор Бюргерса соединяет узлы в вершине и центре куба и записывается как  $\bar{b} = a/2[111]$ . Его мощность составляет  $|\bar{b}| = a\sqrt{3}/2$ .

Вторым основным типом дислокаций являются **винтовые дислокации** (рис. 4б). Они возникают за счет сдвига одной части кристалла по отношению к другой параллельно вектору сдвига. Вокруг оси винтовой дислокации также располагается область наиболее искаженного участка кристаллической решетки размером в несколько межатомных расстояний.

Природу винтовых дислокаций можно представить следующим образом. Сделаем в кристалле надрез по плоскости  $ABCD$  (рис. 8) и произведем сдвиг правой части кристалла вниз на одно межатомное расстояние.

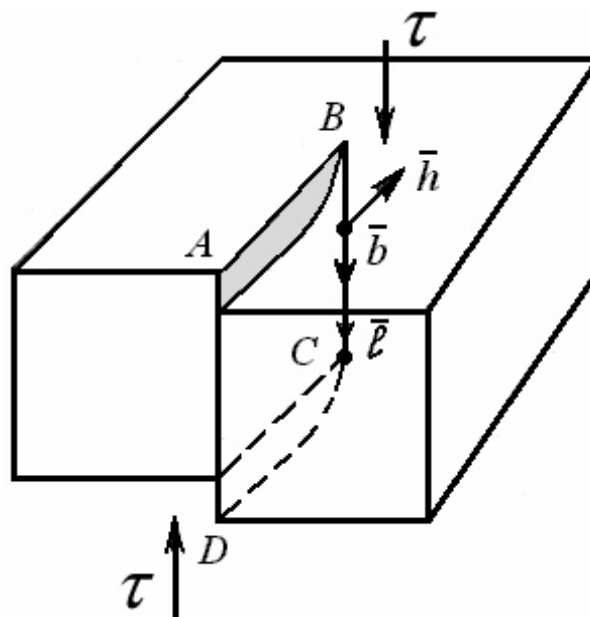


Рис. 8. Модель винтовой дислокации

Образовавшаяся при таком сдвиге ступенька на верхней грани не проходит через всю ширину кристалла, оканчиваясь в точке  $B$ . При этом горизонтальные атомные плоскости несколько изогнутся, и край каждой из них сомкнется с краем ближайшей соседней плоскости. В результате кристалл окажется как бы образованным единой атомной плоскостью, закрученной по винту. Картина деформации решетки вокруг винтовой дислокации оказывается иной, чем в случае краевой дислокации. Лишней атомной плоскости в этом случае нет. При введении винтовой дислокации в решетку последняя видоизменяется, и из системы дискретных плоскостей она превращается в непрерывную геликоидальную плоскость. Линия  $BC$  является линией винтовой дислокации.

О характере расположения атомов в области винтовой дислокации можно судить по схеме, показанной на рис. 9.

Белыми кружками здесь обозначены атомы, расположенные на вертикальной плоскости справа, а черными – слева от плоскости сдвига.

Заштрихованной областью показана ступенька на верхней грани кристалла, образовавшаяся при сдвиге.

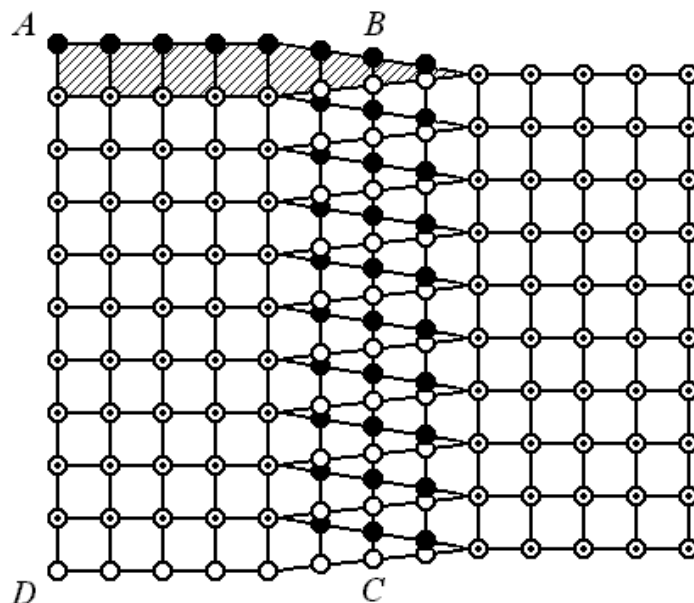


Рис. 9. Расположение атомов в области винтовой дислокации

Построение контура и вектора Бюргера для винтовой дислокации показано на рис. 10. За начало отсчета принят узел  $A$ . Построим контур путем последовательного перемещения по поверхности кристалла, имеющего винтовую дислокацию. В этом случае при достижении позиции  $E$  необходимо будет сместиться вниз на одно межатомное расстояние ( $EF$ ), чтобы иметь возможность вернуться в исходную точку  $A$ . При построении аналогичного контура в бездефектном кристалле дополнительного шага совершать не придется. Тем самым при обходе контура Бюргера в кристалле, имеющем винтовую дислокацию, отрезок  $EF$ , параллельный линии  $l$  этой дислокации, будет отражать ее вектор Бюргера.

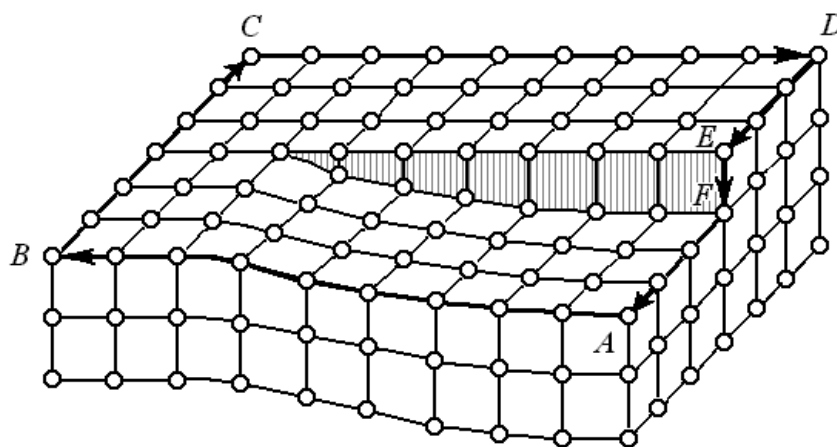


Рис. 10. Контур Бюргера вокруг винтовой дислокации

Поскольку любая дислокация является границей зоны сдвига, то она не может обрываться внутри кристалла. Дислокация в состоянии лишь выходить своими концами на поверхность, разветвляться на несколько дислокаций, образующих узел или формировать замкнутое кольцо, полностью расположенное в кристалле. Учитывая, что дислокационная линия в общем случае может иметь произвольную кривизну, то вводится понятие о смешанной дислокации, имеющей различную долю краевой и винтовой компонент. Таким образом, любую произвольную линию дислокации можно разделить на краевую и винтовую составляющие.

### 1.3.4. Поверхностные дефекты

Такие дефекты малы только в одном измерении и имеют в двух измерениях размеры, во много раз превышающие параметр решётки. К ним относятся границы зёрен, кристаллических двойников, блоков мозаики, дефекты упаковки, а также поверхность самого кристалла (рис. 11).

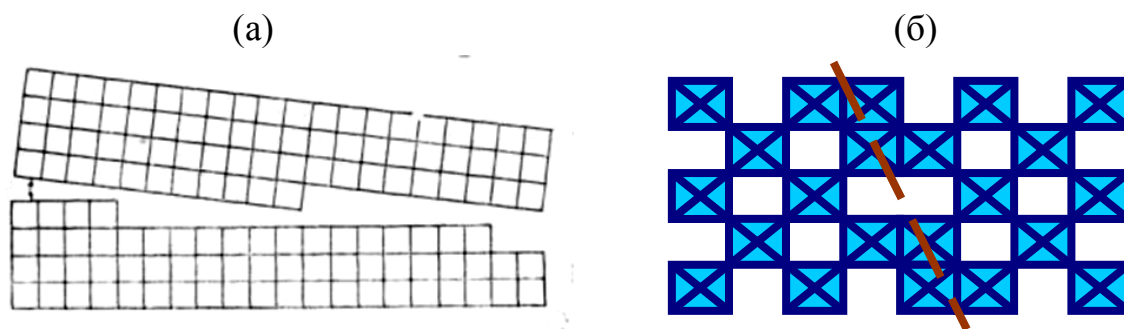


Рис. 11. Поверхностные дефекты: границы зёрен (а) и структура кристаллографического сдвига (б)

Твердые тела имеют не только внешние поверхности, но содержат и внутренние границы, которые зачастую в заметно большей степени способны влиять на свойства металлических материалов.

Применяемые в технике металлы и сплавы обычно относятся к поликристаллическим телам, поскольку состоят из множества отдельных кристалликов неправильной формы, жестко связанных между собой. Их принято называть кристаллитами или зёрнами.

Таким образом, в любом поликристаллическом материале существуют внутренние **границы (поверхности), разделяющие соседние зёрна**. Они представляют собой области несовершенного контакта, где имеется нарушение непрерывности кристаллической структуры. Два соседних зёрна в общем случае имеют несовпадающую кристаллографическую ориентировку.

В зависимости от угла разориентировки  $\theta$  принято выделять малоугловые и высокоугловые границы (рис. 12).

К первым относят межзёренные границы с углом разориентировки не более  $5^\circ$ . Если этот угол превышает  $10^\circ$ , то такие границы считаются высокоугловыми (при  $\theta = 5-10^\circ$  границы относят к среднеугловым). При переходе через высокоугловые границы фактически происходит резкий скачок

ориентировки атомных плоскостей и анизотропных свойств соприкасающихся решеток соседних кристаллов.

Имеющиеся на данный момент представления о строении высокоугловых границ (рис. 12а) имеют в основном описательный характер. Ширина высокоугловых границ приближается к атомным размерам (порядка 1–3 атомных диаметров). Такая граница содержит относительно большие промежутки между атомами (повышенную рыхлость). Это является причиной быстрой диффузии по границам зерен, а также объясняет их высокую подвижность.

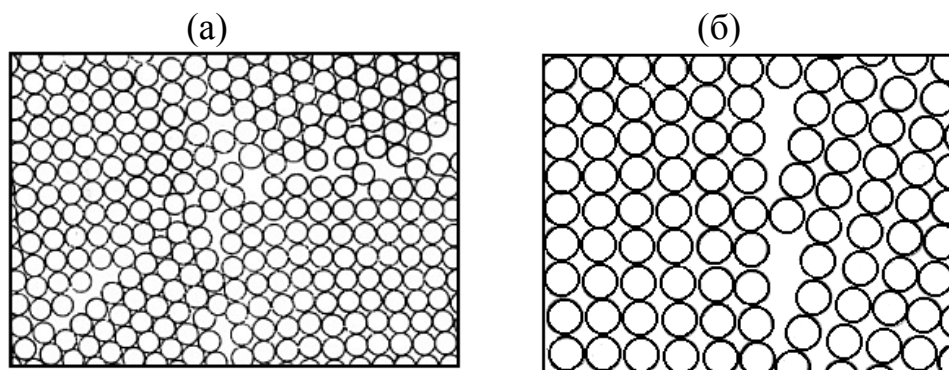


Рис. 12. Границы зерен: модель высокоугловой границы (а), модель малоугловой границы (б)

Достаточно надежная дислокационная модель атомного строения межзеренной границы и количественная теория разработаны для случая малоугловой разориентировки зерен. Типичным примером в этом отношении является малоугловая граница наклона, состоящая из выстроенных в вертикальный ряд (стенку) краевых дислокаций (рис. 12б). Такие границы, состоящие из дислокационных стенок, называются субграницами, а сами зерна, которые ими разделяются – субзернами.

Примером малоугловых границ являются границы между соседними субзернами внутри одного зерна, полученные в процессе роста кристаллов из расплава.

Показано, что чем больше дислокаций в стенке (рис. 12б) и меньше расстояние между ними, тем выше угол разориентировки  $\theta$ . Поэтому с увеличением плотности дислокаций в стенке малоугловая граница может постепенно трансформироваться в высокоугловую.

**Структуры кристаллографического сдвига.** Многие соединения в твердом состоянии в той или иной степени отличаются по составу от стехиометрического. В частности, нестехиометрические оксиды обозначают общей формулой  $WO_{3-x}$ ,  $MoO_{3-x}$ ,  $TiO_{2-x}$ ,  $FeO_{1-x}$  и др., причем  $x$  обычно значительно меньше единицы. Такие оксиды, в отличие от стехиометрических ( $WO_3$ ,  $TiO_2$  и др.), имеют дефицит кислорода. Кристаллические структуры определенного состава, который задается величиной  $x$ , не являются полностью гомогенными, то есть однородными по всему объему кристалла, а состоят из



областей стехиометрического состава и пластинчатых (плоских) областей с иными составом и структурой. Эти области с дефицитом кислорода приводят к возникновению типа дефектов, который называется кристаллографическим сдвигом, а соответствующие плоскости называются плоскостями кристаллографического сдвига (рис. 11б).

Рассмотрим процесс образования структур кристаллографического сдвига на примере рутила с дефицитом кислорода ( $TiO_{2-x}$ ), который образуется из  $TiO_2$  при его восстановлении.

На первом этапе потеря кислорода приводит к образованию кислородных вакансий и одновременным восстановлением части ионов  $Ti^{4+}$  до ионов  $Ti^{3+}$  или даже до  $Ti^{2+}$ . Образующиеся вакансии распределяются неравномерно по кристаллу, а сосредоточены в некоторых плоскостях. После накопления значительного количества вакансий происходит самопроизвольное уплотнение структуры (вакансии пропадают). В местах уплотнения образуются плоскости кристаллографического сдвига, где октаэдры  $TiO_6$  касаются друг друга отдельными гранями. В областях, не затронутых восстановлением ( $TiO_2$ ), октаэдры касаются друг друга только ребрами.

Аналогичным образом происходит образование плоскостей кристаллографического сдвига при восстановлении  $WO_3$ : в областях, где происходит уплотнение, октаэдры  $WO_3$  сочленяются ребрами, в отличие от других областей, где обобществление октаэдров происходит по вершинам.

Еще одной разновидностью плоских дефектов являются *антифазные границы*.

Как правило, монокристаллы имеют мозаичную структуру, то есть состоят из блоков (доменов), которые не содержат устойчивых протяженных дефектов и обладают размерами порядка 1000 Å. Такие относительно совершенные участки кристалла могут соседствовать друг с другом, хотя их структуры не совпадают из-за различной ориентации. Углы разориентации доменом значительно меньше 1 градуса.

Несовпадение структур доменов может быть вызвано другой причиной, а именно различным расположением атомов с граничной области, которые также нарушают периодичность их расположения в кристалле. Например, если в одном периодическом ряду расположение атомов двухкомпонентного (А и В) монокристалла выглядит как АВАВАВАВ...., то нарушение периодичности, связанное с изменением позиций атомов, имеет вид АВАВА|АВАВАВ... . Тогда возникают антифазные границы. Антифазная граница, разделяющая блоки в кристалле АВ, и антифазные домены показаны на рис. 13.

Антифазные границы часто встречаются в металлических сплавах, таких как AgAu и др. Если в расположении анифазных границ наблюдается периодичность, то возникает новая подрешетка, что затрудняет расшифровку рентгенографических данных.

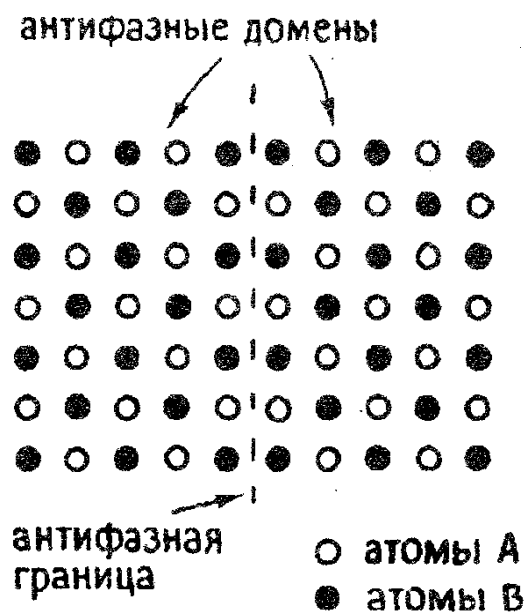


Рис. 13. Антифазная граница в двухкомпонентном кристалле АВ

**Дефекты упаковки.** Дефекты этого вида наблюдаются для веществ, склонных к политипии, то есть обладающих способностью находиться в двух формах, которые отличаются по способу упаковки атомов. Чаще всего политипия наблюдается у веществ, имеющих слоистую структуру.

Металлический кобальт может находиться в двух основных формах, образуя плотнейшую кубическую или плотнейшую гексагональную упаковку. Обе эти структуры имеют одинаковые упаковки атомов в слое (двумерное подобие), а упаковка или наложение слоев происходит с разной последовательностью, расположение атомов в третьем измерении различается.

Разные позиции при наложении одинаковых слоев можно представить как АВСАВСАВСАВС..., где А, В и С – одинаковые слои, различным образом расположенные друг относительно друга, что характерно для плотнейшей кубической упаковки. Отсюда следует, что каждый четвертый слой имеет позицию, эквивалентную первому слою. Для структуры с плотнейшей гексагональной упаковкой чередование слоев обозначится как АВАВАВАВ..., то есть каждый третий слой занимает позицию, эквивалентную первому.

Всякое нарушение привычной последовательности (периодичности) в наложении слоев рассматривается как дефект упаковки. Используя такой же способ изображения при наложении слоев, как в плотнейшей гексагональной упаковке, можно считать, что структура АВАВСАВАВ... имеет дефект упаковки. Если взять за основу структуру плотнейшей кубической упаковки, то дефектом упаковки будет следующее чередование слоев: АВСАВСАВАВС... .

Аналогичным образом можно изобразить дефект упаковки для графита, который может находиться в двух политипах с плотнейшей кубической упаковкой и плотнейшей гексагональной упаковкой.

### 1.3.5. Объемные дефекты

Такие дефекты обычно возникают при быстром росте кристаллов из раствора или расплава, содержащего большое количество примесей. Они могут также образовываться путём кооперирования дефектов меньшей размерности, например, дислокаций, или агрегации примесных атомов.

Наиболее распространенным видом объемных дефектов являются **нарушения сплошности** материала, существующие в виде пор и трещин. Нарушением сплошности называется дефект (полость) в кристалле, наименьший размер  $r$  которого превышает радиус действия межатомных сил сцепления. Фактически это означает, что размер  $r$  превосходит 2–3 межатомных расстояния, и противоположные участки полости можно рассматривать в качестве свободных поверхностей.

По происхождению полости подразделяют на структурные и технологические.

К *структурным* относят такие, которые возникают в результате эволюционного развития других дефектов, уже существующих в решетке – точечных или линейных. Указанное развитие дефектной структуры может происходить вследствие внешнего воздействия (например, механического, теплового) или же из-за внутренних возмущений решетки (полиморфные реакции, фазовые превращения).

*Технологическими* считаются несплошности, появление которых целиком обусловлено особенностями осуществления технологических операций – например, прессованием порошковых материалов, кристаллизацией.

В ненагруженном кристалле различают два типа нарушений сплошности – **трещины** и **поры**. Их можно классифицировать следующими способами.

- 1) По геометрическому признаку (рис. 14). Размеры поры во всех направлениях примерно одинаковы, то есть выполняется соотношение  $r_1 \approx r_2$ . Размеры трещины существенно отличаются в разных направлениях,  $r_1 \gg r_2$ .

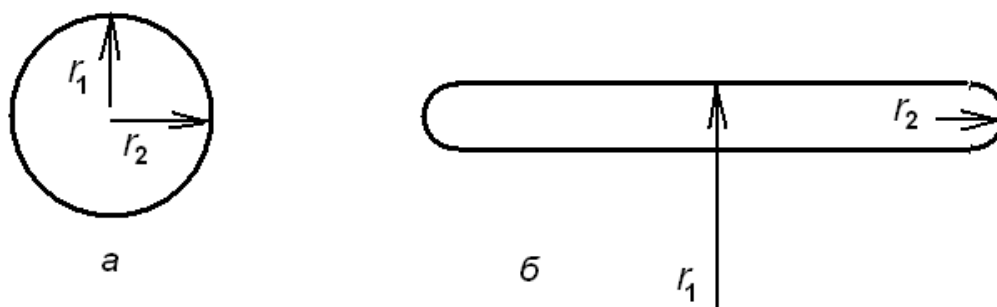


Рис. 14. Схематическое изображение геометрии поры (а) и трещины (б)

- 2) По энергетическому (силовому) признаку. Особенность трещин состоит в том, что они обладают собственным полем напряжений. Вокруг поры кристалл свободен от напряжений.

- 3) По эволюционному признаку. Обе разновидности полостей можно рассматривать как результат постепенного преобразования (эволюции) дефектов более низкого ранга – точечных или линейных. Тогда допустимо считать, что пора формируется за счет трансформации в ансамбли конденсированных вакансий, а трещина – вследствие последовательного преобразования дислокационных скоплений.

Понятие объемного дефекта является менее определенным, чем понятие других видов дефектов.

Точечные, линейные и поверхностные дефекты считаются микроскопическими, так как по крайней мере в одном направлении их протяженность измеряется лишь несколькими атомными диаметрами.

Условная градация объемных дефектов основана на их *размерном соотношении* и существующих *способах обнаружения*.

- 1) Макроскопические несплошности – это трехмерные полости размером примерно в 1 мм и более, которые могут быть обнаружены методами макроскопического наблюдения (визуально, с помощью рентгеновской или магнитной дефектоскопии).
- 2) Микроскопические несплошности – это полости меньшего размера (несколько микрометров), они наблюдаются на шлифах с помощью метода световой микроскопии (увеличение 100–1000 раз).
- 3) Субмикронесплошности – отличаются очень малыми размерами (измеряются в нанометрах). Из-за малых размеров такие дефекты очень сложно наблюдать непосредственно, и об их присутствии часто судят косвенным образом – на основе измерения какой-либо чувствительной физической характеристики, например, плотности.

## **ГЛАВА 2. Образование и развитие структурных дефектов в кристаллах**

### **2.1. Точечные дефекты**

Отличительной особенностью точечных дефектов является то обстоятельство, что их трудно наблюдать непосредственно. Поэтому обнаруживать и изучать их приходится в основном по тому влиянию, которое они оказывают на физические свойства кристалла.

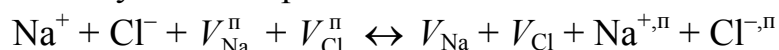
Вторая особенность этих дефектов состоит в том, что их концентрация может быть значительной даже в кристалле, находящемся в термодинамическом равновесии (то есть они являются равновесными дефектами).

Дислокации и поверхности раздела всегда повышают функцию Гиббса кристалла, в то время как введение некоторого количества точечных дефектов понижает ее до минимального значения. Это объясняется увеличением энтропии  $S$  кристалла. Равновесное состояние характеризуется минимумом функции Гиббса:  $G = H - TS$ . При образовании точечных дефектов растет

внутренняя энергия кристалла и соответственно величина  $H$ , но одновременно увеличивается и составляющая  $TS$ . При повышенных температурах рост энтропийного слагаемого  $TS$  из-за образования точечных дефектов компенсирует возрастание внутренней энергии кристалла и функция Гиббса оказывается минимальной.

1) Рассмотрим *равновесие дефектов Шоттки* в кристалле с позиций термодинамики.

Для ионных кристаллов процесс образования пары вакансий – катионной и анионной – рассматривается как перемещение катиона и аниона из объема на поверхность кристалла, где они занимают регулярные позиции. Тогда равновесная концентрация образования дефекта Шоттки на примере хлорида натрия запишется следующим образом:



Здесь  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  – катион и анион в объеме кристалла,

$V_{\text{Na}}^{\text{н}}$ ,  $V_{\text{Cl}}^{\text{н}}$  – катионная и анионная вакансии в кристалле,

$\text{Na}^{+, \text{п}}$ ,  $\text{Cl}^{-, \text{п}}$  – катион и анион на поверхности кристалла,

$V_{\text{Na}} + V_{\text{Cl}} +$  – катионная и анионная вакансии на поверхности.

Константа равновесия для такого процесса будет связана с молярными концентрациями катионов, анионов и вакансий согласно уравнению:

$$K = \frac{[V_{\text{Na}}][V_{\text{Cl}}][\text{Na}^{+, \text{п}}][\text{Cl}^{-, \text{п}}]}{[V_{\text{Na}}^{\text{н}}][V_{\text{Cl}}^{\text{н}}][\text{Na}^+][\text{Cl}^-]}$$

Число поверхностных позиций (узлов) при постоянной площади поверхности кристалла всегда одно и то же. Поэтому постоянным является число катионов ( $\text{Na}^{+, \text{п}}$ ) и анионов ( $\text{Cl}^{-, \text{п}}$ ), занимающих эти узлы.

При образовании дефектов Шоттки одинаковое количество катионов и анионов выходят на поверхность кристалла, занимая поверхностные узлы. Одновременно на поверхности, благодаря этому, создается равное количество соответственно анионных и катионных позиций, следуя принципу эквивалентности.

Концентрация дефектов Шоттки обычно невелика (менее 1%), поэтому возрастанием площади поверхности из-за перемещения ионов из объема на поверхность кристалла можно пренебречь. Тогда

$$[\text{Na}^{+, \text{п}}] = [V_{\text{Na}}^{\text{н}}] \text{ и } [\text{Cl}^{-, \text{п}}] = [V_{\text{Cl}}^{\text{н}}].$$

Выражение для константы равновесия примет вид:

$$K = \frac{[V_{\text{Na}}][V_{\text{Cl}}]}{[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]}$$

Если обозначить общее количество узлов каждого вида (катионных и анионных) в кристалле как  $N$ , а число вакансий каждого вида, то есть в целом число дефектов Шоттки, как  $N_V$ , то число оставшихся занятыми узлов каждого вида будет равно  $N - N_V$ . В этом случае константу равновесия можно записать как

$$K = \frac{(N_V)^2}{(N - N_V)^2}.$$

При малой концентрации дефектов  $N - N_V \approx N$ , тогда

$$K = \frac{(N_V)^2}{N^2} \text{ или } N_V = N\sqrt{K}.$$

Известно, что константа равновесия экспоненциально зависит от температуры, то есть

$$K \sim e^{-\frac{\Delta G}{RT}},$$

где  $\Delta G$  – функция Гиббса образования 1 моля дефектов в бесконечном кристалле, или

$$K \sim e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}}.$$

Здесь  $\Delta H$  – энтальпия, а  $\Delta S$  – энтропия образования 1 моля дефектов в бесконечном кристалле.

Считая  $e^{\frac{\Delta S}{R}} = \text{const}$  (для бесконечного кристалла это справедливо), получим окончательное изображение, которое связывает концентрацию вакансий с температурой:

$$N_V = N \cdot \text{const} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{2RT}} \quad (1)$$

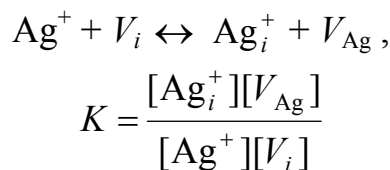
Отметим, что для кристаллов простых веществ (металлов, кремния и др.) вакансии являются простыми, а не бинарными, и соотношения для константы равновесия образования дефектов  $K$  и для равновесной концентрации дефектов Шоттки будут иметь следующий вид:

$$K = \frac{N_V}{N} \quad (N_V = KN),$$

$$N_V = N \cdot \text{const} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (2)$$

2) **Равновесие дефектов Френкеля** также можно выразить с использованием константы равновесия.

Концентрация таких дефектов при известной постоянной энергии их образования однозначно определяется температурой. Например, для кристаллов хлорида серебра, где образуются преимущественно катионные дефекты Френкеля, можно записать:



Здесь  $\text{Ag}^+$ ,  $V_i$  – заполненные и вакантные междоузлия,

$\text{Ag}_i^+$ ,  $V_{\text{Ag}}$  – заполненные и вакантные узлы кристаллической решетки.

Эти соотношения отражают взаимодействие иона серебра, находящегося в узле кристаллической решетки, с межузельной вакансией, которое приводит к образованию межузельного атома (иона) и узловой вакансии.

Обозначим число занятых узлов решетки в совершенном кристалле, как и ранее –  $N$ , а число занятых междоузлий в дефектном кристалле –  $N_i$ . Количество катионных вакансий, образовавшихся после того, как ионы  $\text{Ag}^+$  покинули узлы, равно количеству межузельных атомов, то есть

$$[V_{\text{Ag}}] = [\text{Ag}_i^+] = N_i.$$

Количество катионных узлов, оставшихся занятыми после образования дефектов Френкеля, равно  $[\text{Ag}^+] = N - N_i$ . Для кубической структуры хлорида серебра, как и для большинства упорядоченных структур, можно считать, что

$$[V_i] = \alpha N,$$

где  $\alpha$  – коэффициент, который показывает соотношение междоузлий и узлов в решетке. Для хлорида серебра  $\alpha = 2$ , так как в структуре  $\text{AgCl}$  на каждый октаэдрический узел, занятый  $\text{Ag}^+$ , приходится два тетраэдрических междоузлия.

Подставив принятые обозначения в уравнение для константы равновесия, получим следующее выражение:

$$K = \frac{(N_i)^2}{(N - N_i) \cdot \alpha N} \approx \frac{(N_i)^2}{\alpha N^2}$$

Концентрация дефектов Френкеля соответствует концентрации межузельных атомов:

$$N_i = N \cdot \text{const} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{2RT}} \quad (3)$$

Уравнение (3) аналогично выражениям (1) и (2) для дефектов Шоттки. Концентрация обоих типов дефектов возрастает с увеличением температуры. Множитель 2 в знаменателе экспоненты подчеркивает, что дефекты Шоттки и Френкеля парные. В первом случае образуется две вакансии (катионная и анионная), во втором образуется межузельный атом и вакансия (для хлорида серебра и вакансия, и межузельный атом относятся к катиону).

В плотноупакованных структурах энергия образования вакансий в несколько раз меньше энергии образования межузельных атомов. Поскольку энергия образования дефекта входит в показатель степени, то это различие обуславливает громадную разницу в концентрациях вакансий и межузельных атомов, и вакансии в таких кристаллах являются основным видом точечных дефектов.

Образование дефектов Френкеля и возрастание их концентрации само по себе не должно сказываться на мольном объеме вещества и, соответственно, его плотности.

Образование дефектов Шоттки и возрастание их концентрации должно приводить к увеличению мольного объема твердого кристаллического вещества и уменьшению плотности.

Эти различия используют для идентификации типа точечных дефектов.

Зависимости концентраций собственных дефектов от величины вводимой в кристалл примеси представлены на рис. 15 на примере твердого оксида состава MO.

Как видно, по мере возрастания примеси доминирующий тип дефектов изменяется, кристалл переходит из области собственных дефектов, в область с преобладанием примесных дефектов. Переход кристаллов из собственной области в примесную происходит как за счет изменения концентрации вводимой примеси, так и с температурой.

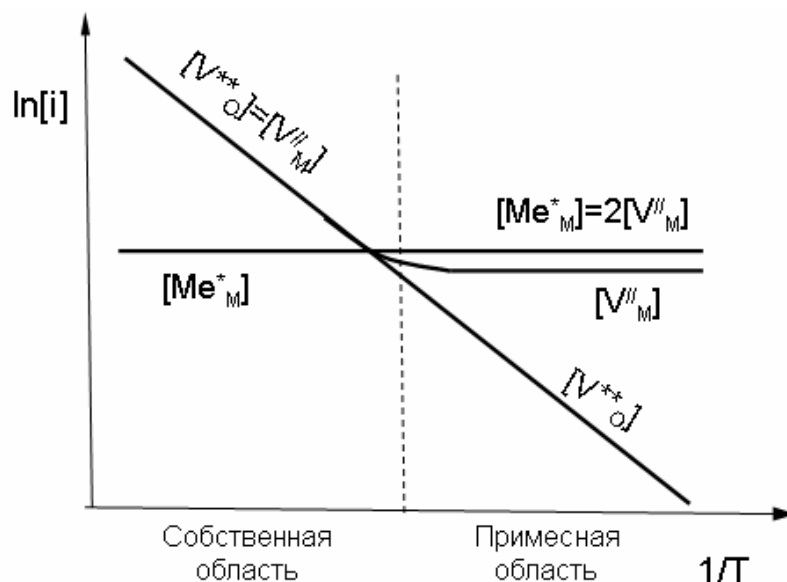


Рис. 15. Температурные зависимости концентрации дефектов Френкеля в кристалле состава MO, содержащем примеси

## 2.2. Линейные дефекты

Поскольку термодинамически равновесными являются только точечные дефекты, образование и развитие линейных, поверхностных и объемных дефектов зависит от условий синтеза и хранения твердой фазы.

Строение и энергия дислокации зависит от вещества, из которого состоит кристалл, вида и направления (ориентации) дислокации. Причем вещество должно определять конкретную кристаллическую структуру, а направление дислокации учитывает ее ориентацию относительно кристаллографических осей, вдоль которых плотность упаковки атомов обычно различается.

Так, для кремния и германия усредненные значения радиуса ядра дислокации оценены в  $6 \text{ \AA}$ , а энергии дислокации в расчете на одну плоскость составляют соответственно 2.4 и 2.7 эВ. Сильные искажения в ядре дислокации приводят к значительно большей вероятности образования вакансий в области этого ядра и меньшей – в неискаженном кристалле (различие может достигать 5–7 порядков). Однако область искажений сосредоточена не только в ядре дислокации, она распространяется на несколько параметров решетки. Эффективный радиус дислокационной трубки (область заметных деформаций) по тем же расчетам составляет  $30 \text{ \AA}$ . В соответствии с изложенным

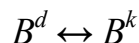


эффективная площадь сечения деформационной трубки может достигать размеров порядка  $1000 \text{ \AA}^2$ .

Концентрирование вакансий в дислокационной трубке в полной мере соответствует ожиданию концентрирования в этой области кристалла и реальных примесных атомов.

Более наглядным является *термодинамическое рассмотрение сегрегации (скопления) примесей на дислокациях*.

Рассмотрим взаимодействие примеси вещества  $B$  с дислокацией в кристалле. Пусть общая концентрация примеси в кристалле равна  $x_B$ , и она распределяется между дислокационной трубкой и неискаженной частью кристалла согласно реакции:



Если стандартное состояние в обоих случаях ( $k$  и  $d$ ) – чистое вещество  $B$ , то

$$(\mu_0)^d = (\mu_0)^k.$$

Обозначим за  $x^d$  мольную долю примеси в дислокационной трубке, за  $x^k$  – мольную долю примеси в неискаженной части (основной массе) кристалла.

В состоянии равновесия изменение функции Гиббса  $\Delta G = 0$ , или

$$H^d - TS^d + RT \cdot \ln x^d = H^k - TS^k + RT \cdot \ln x^k.$$

Здесь  $H^d$  и  $H^k$  – энтальпии, а  $S^d$  и  $S^k$  – энтропии примеси в дислокационной трубке и неискаженном кристалле.

Предположим, что колебательные энтропии примеси в обоих состояниях близки и

$$S^d \approx S^k,$$

Тогда относительное содержание примеси в дислокационной трубке и неискаженной части кристалла можно представить как:

$$\frac{x^d}{x^k} = e^{\frac{H^k - H^d}{RT}}$$

Если считать  $H^d$  и  $H^k$  равными энтальпиям связывания атомов примеси. То будет наблюдаться сегрегация примеси на дислокациях ( $\frac{x^d}{x^k} > 1$ ), поскольку  $H^d$  более отрицательна, чем  $H^k$ .

**Появление дислокаций** может быть обусловлено различными причинами. Их возникновение вероятно уже в процессе кристаллизации. При затвердевании срастание отдельных ветвей дендритов происходит со смещением кристаллографических осей. Такое смещение может быть вызвано движением кристаллизующейся жидкости. Подобные особенности роста характерны для поликристаллических тел. С другой стороны, рост образовавшегося монокристаллического образца путем присоединения к поверхности двумерных зародышей в значительной мере облегчается, если в кристалле уже с момента зарождения формируется винтовая дислокация. Поэтому даже самые

совершенные кристаллы, которые удастся выращивать, тем не менее, могут содержать, по крайней мере, винтовую дислокацию роста.

Возникновение дислокаций может быть вызвано с появлением термических напряжений. Релаксация таких напряжений возможна путем возникновения дислокаций. При этом повышение энергии из-за образования дислокаций компенсируется снижением энергии упругой деформации кристалла.

Аналогичный эффект оказывает концентрационный градиент, который может возникать в твердом растворе внедрения или замещения, если примесный атом замещения заметно отличается по размерам от атомов исходной твердой фазы. Различие в составе отдельных локальных участков твердого раствора способно вызвать разницу в параметре решетки. Возникающие при этом напряжения могут стимулировать процесс появления дислокаций, что позволяет ослабить эффект упругого искажения.

Типичным примером возникновения дислокации также является процесс перерождения скопления вакансий в дислокации. Он преимущественно наблюдается в сильно пересыщенных вакансиями кристаллах (например, после ускоренного охлаждения). Избыточные вакансии конденсируются в дискообразные образования. Когда диаметр вакансионного диска превышает некоторую критическую величину, то под действием сил межатомного притяжения его стороны сближаются, и диск сплющивается – происходит его захлопывание.

Движение по кристаллу краевых и винтовых дислокаций описывают с помощью различных моделей.

#### 1) *Механизмы движения краевых дислокаций.*

Различают скольжение и переползание краевой дислокации.

**Скольжение краевой дислокации.** Сравнение теоретической и реальной прочности кристаллов показывает, что при сдвиге одна его часть перемещается относительно другой не как жесткое целое. Сдвиг зарождается на каких-то участках плоскости скольжения и затем постепенно распространяется на всю плоскость. Поэтому в каждый конкретный момент лишь небольшая часть атомов участвует в работе против внешних сил.

Рассмотрим схему атомного механизма перемещения краевой дислокации при сдвиге на одно межатомное расстояние (рис. 16). Под действием внешних сил атомы экстраплоскости  $A$  получают некоторое перемещение на расстояние, не превышающее межатомное (рис. 16а). вследствие этого смещенная экстраплоскость будет упруго взаимодействовать с атомами нижней части соседней полной плоскости  $BC$  (рис. 16б). При этом разрушится межатомная связь на участке  $B-C$ . В результате возникает новая полная плоскость  $AC$  (рис. 16в), а функции полуплоскости передаются верхнему ряду атомов соседней, бывшей полной плоскости  $BC$ . Тем самым краевая дислокация перемещается на одно межатомное расстояние. На следующем этапе (в условиях непрерывного воздействия внешней нагрузки) будут разрываться связи  $DE$  и т.д.

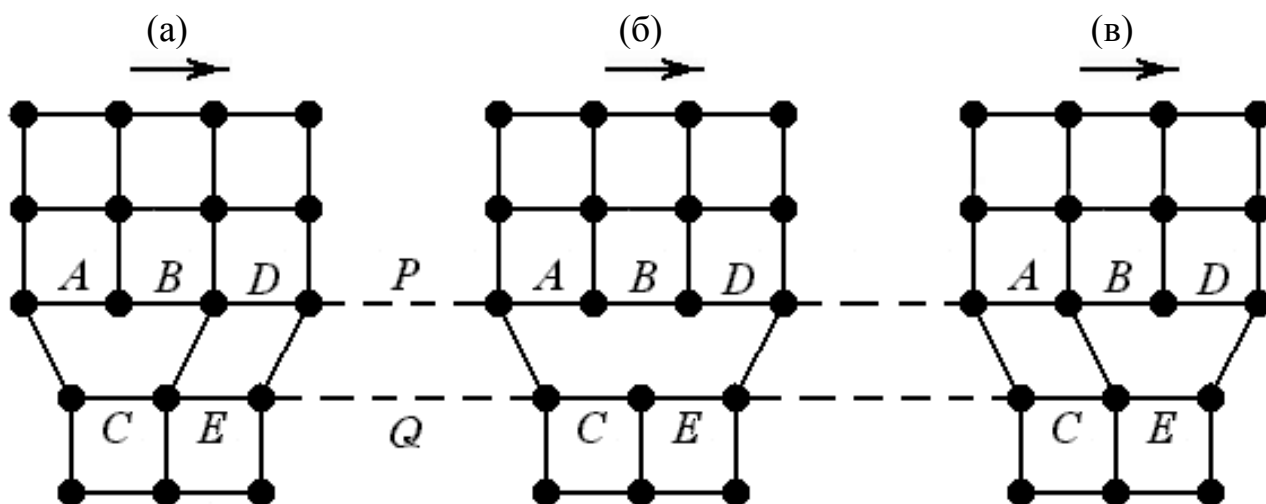


Рис. 16. Последовательность разрыва и восстановления межатомных связей при движении краевой дислокации

Многочисленное повторение этого процесса приведет к тому, что дислокация выйдет на поверхность кристалла и верхняя его часть сдвинется относительно нижней на межатомное расстояние – возникнет ступенька (рис. 17).

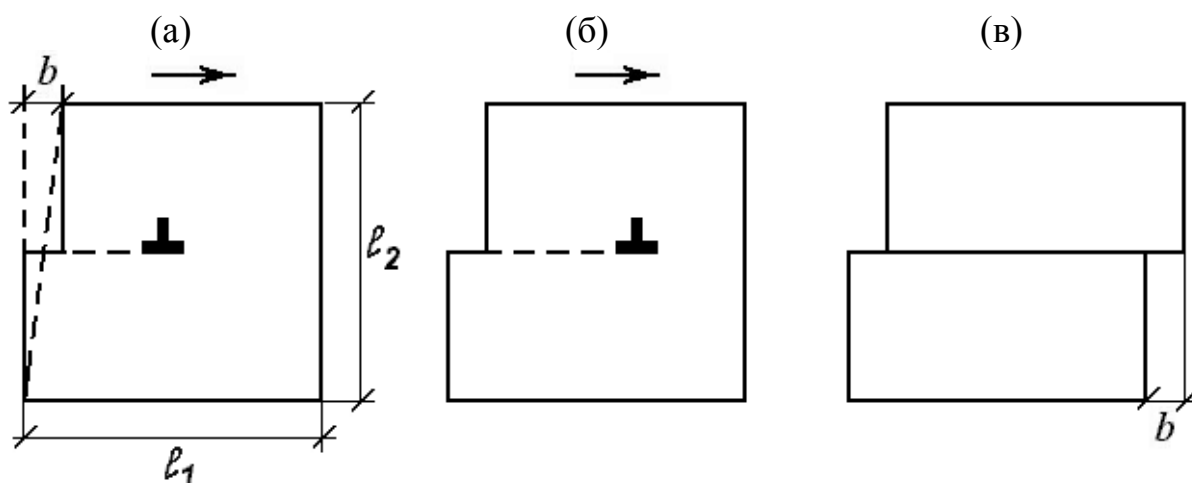


Рис. 17. Перемещение краевой дислокации с выходом на поверхность кристалла (а,б) приведет к сдвигу на величину межатомного расстояния  $b$  (в)

Как видно, при таком механизме сдвига в каждый момент времени в нем участвуют не все атомы по обе стороны от плоскости скольжения, а только те, которые находятся в области дислокации. Происходит поочередное, эстафетное перемещение атомов на величину, меньшую, чем межатомное расстояние. В результате этого дислокация скользит через весь кристалл, проходя макроскопический путь.

Если при одновременном смещении одной части кристалла относительно другой (то есть по схеме жесткого сдвига) нужно мгновенно разрывать все межатомные связи между плоскостями  $P$  и  $Q$  (рис. 16), то для перемещения постепеннодвигающейся дислокации в каждый конкретный момент времени

вполне достаточно разорвать связи только между небольшим числом атомов, находящихся в непосредственной близости от дефекта ( $B-C$ ). Именно этим объясняется низкое опытное значение критического напряжения сдвига.

Движение единичной дислокации с выходом на поверхность кристалла и образованием ступеньки представляет собой элементарный акт пластической деформации, при этом величина сдвига  $b$  дискретна, она кратна межатомному расстоянию (рис. 17). Макроскопический сдвиг набирается из множества таких единичных. Отражением этого является формирование больших ступенек, которые при рассмотрении под оптическим микроскопом наблюдаются в виде линий скольжения.

Относительную величину пластического сдвига  $\varepsilon$  можно рассчитать по формуле:

$$\varepsilon = b \cdot \rho \cdot \lambda, \quad (4)$$

где  $\rho$  – плотность (концентрация) дислокаций, представляющая собой суммарную длину всех дислокаций в единице объема,  $\lambda$  – средняя длина пробега дислокаций.

Плотность дислокаций является важной характеристикой дислокационной структуры и в сильной мере зависит от способа получения материала, а также технологического режима его обработки. В отожженном монокристалле она может составлять  $10^4-10^6 \text{ см}^{-2}$ . В то же время в отожженном поликристалле плотность дислокаций достигает  $10^6-10^8 \text{ см}^{-2}$ , а в сильно деформированном состоянии – до  $10^{12} \text{ см}^{-2}$ . В определенных случаях удается получить материалы (нитевидные кристаллы), в которых дислокации практически полностью отсутствуют.

Если выражение (4) продифференцировать по времени при постоянном  $\rho$ , то получим скорость пластической деформации:

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = b\rho v, \quad (5)$$

где  $v$  – скорость движения дислокаций. Тем самым скорость пластического течения напрямую зависит от скорости перемещения дислокаций, а также их концентрации.

Таким образом, дислокации следует рассматривать в качестве линейных дефектов, являющихся носителями сдвиговой (трансляционной) модели пластической деформации. Скольжение дислокаций не обусловлено диффузионными перемещениями атомов и потому протекает при любых температурах. Вместе с тем скорость скольжения дислокаций может меняться в довольно широких пределах, она зависит от приложенного напряжения, температуры и других факторов. Однако ее величина не должна превышать скорость распространения в данном материале упругой деформации, то есть скорости звука.

Особенность перемещения краевой дислокации путем скольжения состоит в том, что она движется параллельно самой себе, оставаясь все время в исходной плоскости скольжения. Поэтому линия дислокации  $\vec{l}$  (ее кристаллографическая ориентация в пространстве) перпендикулярна вектору

Бюргерса  $\bar{b}$  и траектории ее перемещения  $\bar{h}$ . Таким образом, для краевой дислокации справедливы соотношения:

$$\bar{b} \perp \bar{l}, \bar{l} \perp \bar{h} \text{ и } \bar{b} \parallel \bar{h}.$$

Дислокация всегда скользит в такой плоскости, в которой одновременно находятся ее линия и вектор Бюргерса. При скольжении объем, построенный на трех векторах  $\bar{l}$ ,  $\bar{b}$  и  $\bar{h}$ , равен нулю. Поэтому для краевой дислокации такое перемещение является *консервативным*, поскольку она все время привязана к одной и той же плоскости скольжения.

**Переползание краевой дислокации.** При скольжении краевая дислокация перемещается, все время оставаясь в своей плоскости. Однако возможен иной механизм движения этой дислокации – в направлении, перпендикулярном плоскости скольжения.

Такой механизм перемещения называется переползанием. Суть его состоит в том, что дислокация может двигаться вверх или вниз относительно исходной плоскости скольжения благодаря диффузионной миграции точечных дефектов (вакансий, межузельных атомов) к краю экстраплоскости. Так, если к краю полуплоскости подходят вакансии, то она будет укорачиваться, и, следовательно, краевая дислокация перейдет в вышерасположенную параллельную плоскость скольжения (рис. 18).

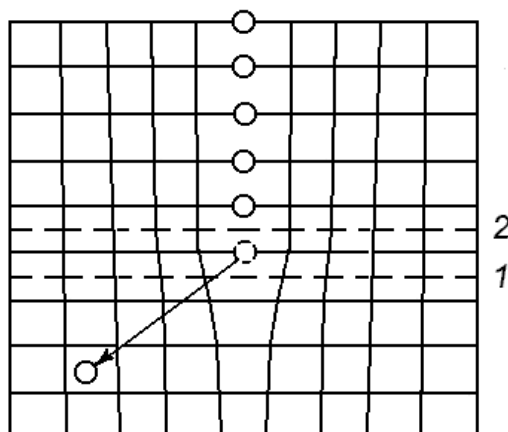


Рис. 18. Перемещение краевой дислокации переползанием: 1 – исходное положение плоскости скольжения, 2 – положение плоскости скольжения после переползания краевой дислокации вверх

Преимущественный сток вакансий к линии дислокации объясняется упругим взаимодействием области растяжения около вакансии с полем упругих напряжений сжатия верхней части ядра дислокации.

Таким образом, перемещение краевой дислокации по нормали к своей плоскости скольжения осуществляется путем диффузии атомов или вакансий. В отличие от скольжения, не связанного с переносом массы, переползание является *консервативным* перемещением и сопровождается переносом массы. При этом объем, построенный на трех векторах,  $\bar{l}$ ,  $\bar{b}$  и  $\bar{h}$ , отличен от нуля.

Так как переползание связано с диффузионным перемещением атомов (вакансий), то этот процесс движения дислокаций является термически активируемым и зависящим от температуры. Поэтому интенсивность такого механизма перемещения в сильной мере определяется температурными условиями.

Существенное влияние на скорость переползания оказывает также концентрация точечных дефектов, поскольку последние стимулируют процесс диффузии (например, по вакансионному механизму). Чаще всего наблюдается переползание в новую плоскость скольжения не всей дислокации, а лишь части ее. В таком случае происходит образование на дислокации ступеньки, называемой порогом. Фактически переползание состоит в зарождении порогов и их последующем продвижении вдоль линии дислокации.

## 2) Механизмы движения винтовых дислокаций.

Особенность винтовой дислокации состоит в том, что для нее не определена однозначно плоскость сдвига. Это значит, что такая дислокация может скользить в любой кристаллографической плоскости, которая содержит линию дислокации и вектор сдвига.

При этом в отличие от краевой винтовая дислокация может переходить из одной атомной плоскости в другую скольжением. Если на пути движения винтовой дислокации в плоскости  $P$  встречается какой-либо барьер, то она будет скользить в другой атомной плоскости  $R$ , находящейся под углом к первоначальной плоскости (рис. 19).

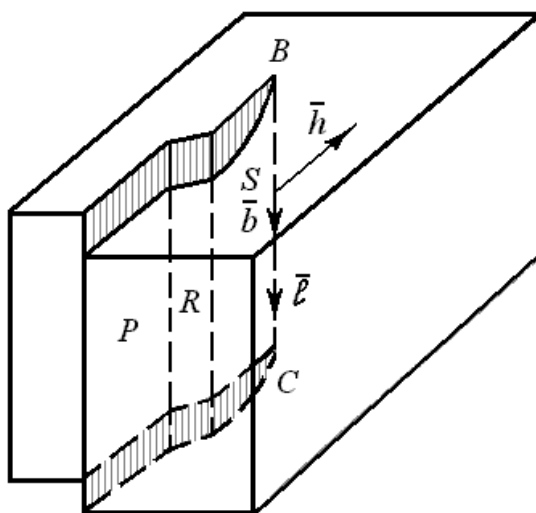


Рис. 19. Двойное поперечное скольжение винтовой дислокации  $BC$

Такой процесс называется поперечным скольжением. Пройдя некоторый путь в плоскости поперечного скольжения и удалившись от барьера, винтовая дислокация может перейти в атомную плоскость  $S$ , параллельную исходной плоскости скольжения  $P$ . В этом случае принято говорить о двойном поперечном скольжении. Если такой процесс повторяется многократно, то его называют множественным поперечным скольжением.

Для винтовой дислокации ее линия  $\bar{l}$  по направлению совпадает с вектором Бюргера  $\bar{b}$ , но перпендикулярна направлению перемещения  $\bar{h}$ . Следовательно, в отличие от краевой дислокации, для винтовой характерны следующие ориентационные соотношения между этими показателями:

$$\bar{b} \parallel \bar{l}, \bar{b} \perp \bar{h}.$$

Отметим, что разные по типу дислокации (краевая и винтовая), перемещаясь через весь кристалл под действием однонаправленного напряжения  $\tau$ , дадут одинаковый конечный результат – сдвиг на дискретное расстояние, равное величине вектора Бюргера (рис. 20).

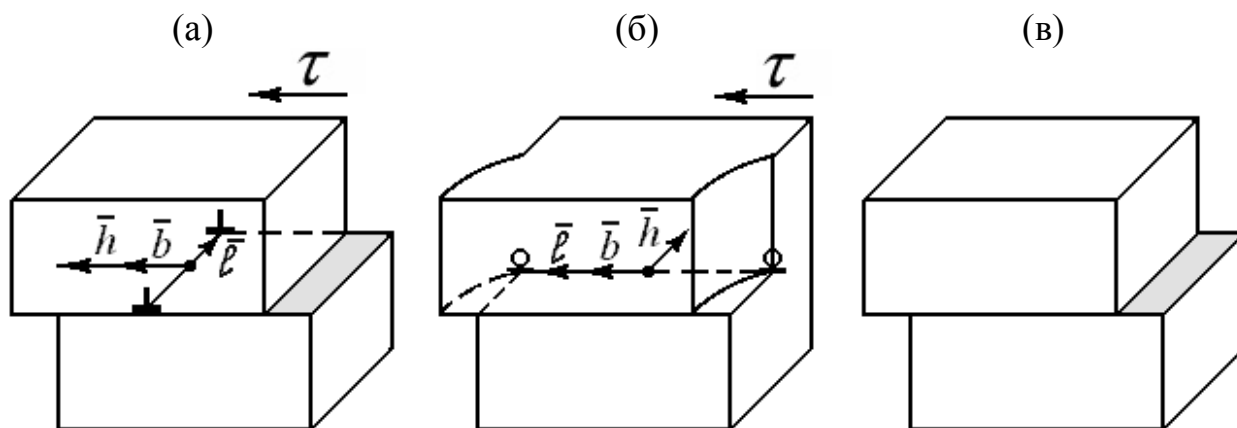


Рис. 20. Перемещение краевой (а), винтовой (б) дислокации и дискретный сдвиг на величину межатомного расстояния (в)

Как было сказано выше, в общем случае следует рассматривать **движение смешанных дислокаций**, содержащих различные доли краевой и винтовой компонент. Вектор Бюргера дислокационной линии, как правило, является суммой векторов Бюргера составляющих дислокаций:  $\bar{b} = \bar{b}_1 + \bar{b}_2$  (рис. 21).

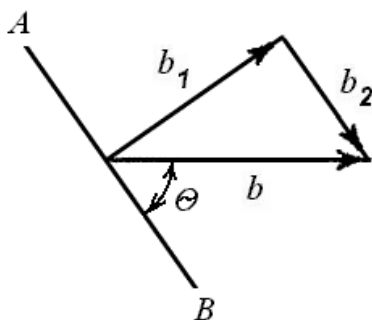


Рис. 21. Разложение вектора Бюргера смешанной дислокации  $\bar{b}$  на краевую  $\bar{b}_1$  и винтовую  $\bar{b}_2$  компоненты

Дислокации в кристалле часто создаются в результате напряжений, возникающих при деформации. Это процесс *полигонизации*.

Если к кристаллу приложить внешнее напряжение, то сила, действующая на дислокацию внутри кристалла, будет направлена вдоль плоскости

скольжения по нормали к линии дислокации, какой бы сложной по форме она ни была. В таком случае можно говорить о некотором критическом напряжении, которое требуется для движения дислокации.

Наиболее важным способом **размножения дислокаций**, действующим в процессе пластического деформирования, является механизм Франка-Рида. Он основан на рассмотрении дислокационной линии, закрепленной на обоих концах (рис. 22).

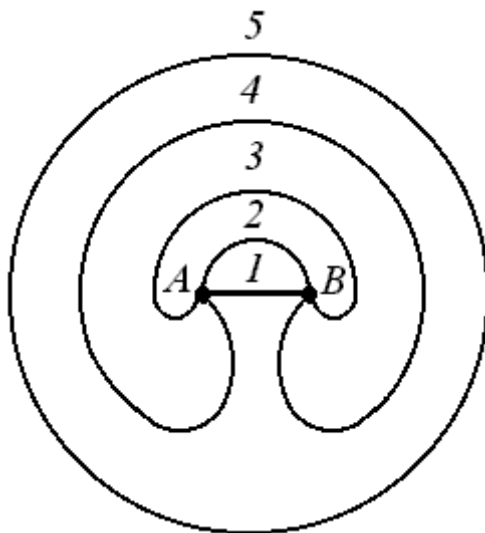


Рис. 22. Схема последовательных стадий размножения дислокаций по механизму Франка-Рида

Дислокационная линия  $AB$  лежит в плоскости скольжения и зафиксирована в точках  $A$  и  $B$  (позиция 1). Закрепление в этих точках может быть вызвано различными причинами – они могут оказаться узловыми точками в трехмерной дислокационной сетке, ими способны быть также атомы примеси или частицы выделений.

При приложении нагрузки напряжение сдвига достигает критической величины, и дислокация начинает двигаться вперед. Приложенное напряжение оказывается максимальным для линии в форме полуокружности (позиция 2), но после прохождения этой стадии она становится неустойчивой и непрерывно расширяется (позиции 3–5). У точек закрепления  $A$  и  $B$  образуются спиральные участки дислокации.

На завершающем этапе два дислокационных участка с противоположными знаками будут перемещаться навстречу друг другу и при соприкосновении исчезнут (позиции 4–5). В результате получится замкнутая дислокационная петля, которая будет продолжать расширяться под действием приложенного напряжения. Одновременно восстанавливается первоначальный дислокационный отрезок  $AB$ , который может полностью повторить описанный процесс.

Таким путем порождается бесконечная серия петель, пока обратные напряжения, возникающие при дислокационном воздействии и



противодействующие приложенным напряжениям, не прекратят работу источника. Тогда плоскость скольжения окажется заблокированной, и пластическая деформация станет невозможной. Чтобы возобновить процесс пластической деформации, потребуется прикладывать к твердому материалу все большее по величине напряжение. Следовательно, при развитии деформаций происходит упрочнение материала.

В процессе образования дислокаций и их миграции при отжиге (особенно при повышенной температуре) дислокации могут образовывать скопления, например, так называемые дислокационные стенки. Дислокационные стенки относят к плоским дефектам. Последние создают границы зерен (блоков мозаики). Очевидно, что межблочные границы, являясь дефектной областью кристалла, содержат больше примесей, чем в среднем по кристаллу и, тем более, в блоках, которые представляют собой практические идеальные твердые фазы.

### 2.3. Поверхностные и объемные дефекты

Образование и дальнейшее поведение самого распространенного типа *поверхностных дефектов – границ зерен*, как правило, описывают в рамках дислокационной модели их строения. Количественная модель разработана только для малоугловых границ зерен. Примером таких границ являются границы между соседними субзернами внутри одного зерна, полученные в процессе роста кристаллов из расплава, или субзеренные границы, возникающие в результате пластической деформации материала.

*Структурные объемные дефекты* формируются, как отмечалось, в результате последовательной трансформации имеющихся дефектов более простых геометрических форм.

1) *Образование трещин*. Отличительная особенность трещины состоит в том, что она является комплексом дислокаций, точнее, полым ядром сверхдислокации. Известны различные механизмы образования дислокационных трещин, один из которых (модель Стро) основан на концентрации напряжений в вершине плоского скопления дислокаций у барьера (граница зерна, частица другой фазы), где и возможно объединение нескольких дислокаций, приводящее к образованию клиновидной трещины.

2) *Образование пор*. Распространенный механизм возникновения пор – путем формирования локальных скоплений вакансий с последующей конденсацией их в поры. Поэтому пору можно рассматривать как комплекс вакансий. При этом полагают, что если пора ничем не заполнена, то ее называют вакансионной. Чем больше объем вакансионной поры, тем больше вероятность того, что в него просочатся (за счет диффузии) атомы или молекулы воздуха.

Механизм зарождения пор требует высокой концентрации вакансий. Поэтому обработки, связанные с внешним воздействием и приводящие к получению вакансионного пересыщения кристаллической решетки (в результате закалки, сильной пластической деформации, радиационного

облучения), объективно создают благоприятные условия для порообразования за счет точечных дефектов.

Геометрия пор определяется механизмом их образования и особенностями последующего существования в изменяющихся условиях эксплуатации материала. Часто возникают сферические поры, но возможно и поры другой формы – правильные и неправильные многогранники, эллипсоиды и др.

**Образование технологических объемных дефектов.** Формирование таких дефектов можно отнести на счет тех технологических операций, которые материал претерпевает по мере осуществления необходимых процедур его изготовления.

Так, поры могут возникать вследствие эффекта усадки твердого материала в ходе кристаллизации.

Другая распространенная схема образования технологических пустот – их появление в процессе прессования и спекания порошковых материалов. Здесь поры возникают вследствие неплотного прилегания отдельных порошковых фракций (частиц) друг к другу, хотя осуществление давления (в ходе прессования) и последующего высокотемпературного нагрева (спекания) существенно снижают пористость материала и увеличивают его плотность.

## **ГЛАВА 3. Влияние дефектов на свойства материалов**

### **3.1. Температура плавления реальных кристаллов**

Идеально совершенный кристалл должен плавиться при определенной температуре  $T_{пл}$ . На самом деле процесс плавления происходит в некотором интервале температур.

Обычно такое поведение объясняют присутствием примеси, сегрегированной (сконцентрированной) на границе зерен. В этом случае концентрация примеси на границе может сильно (в сотни раз) отличаться от концентрации в объеме. Тогда оплавление границ даже при малых общих содержаниях примеси в твердом теле будет идти согласно линии солидуса бинарной диаграммы: основное вещество – примесь.

Как известно, чистое вещество плавится при более высокой температуре, чем твердые растворы или смеси. Однако опыты с высокочистыми веществами показали, что эффект предплавления (изменения в структуре кристалла без образования жидкой фазы расплава) может иметь место в дислокационных областях за счет искажений в решетке, внесенных присутствием дислокаций.

Так как вблизи точки плавления свойства жидкой и твердой фаз мало отличаются, то уже малые напряжения могут уничтожить это различие и будет происходить оплавление вблизи дислокации. Таким образом, «размытость» точки плавления  $T_{пл}$  вызвана как собственными дефектами кристалла (искажением кристаллической решетки), так и примесными (скопление примеси на дефектах).

Границы раздела могут различаться по структуре и свойствам. На рис. 23 приведено распределение примеси полония по границам блоков в зависимости от угла разориентации блоков. Из рисунка следует, что низко- и высокоугловые границы ведут себя по-разному. Начиная с  $15^\circ$ , для данной системы наблюдается резкое возрастание концентрации примеси на границах. Это является подтверждением различной структуры границ с малыми и большими углами.

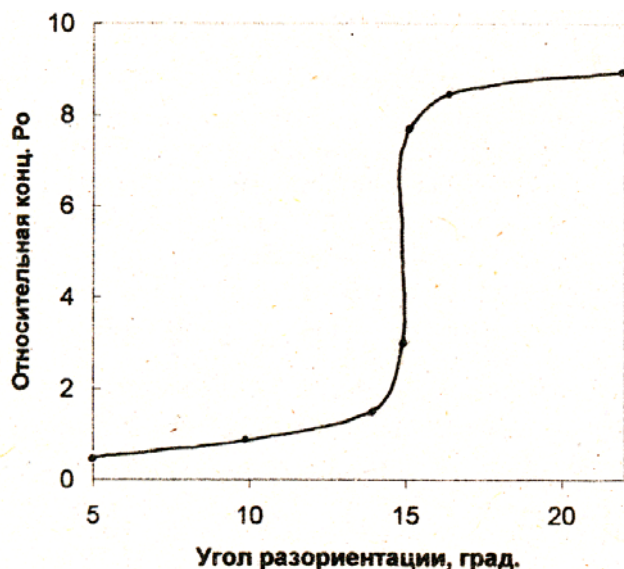


Рис. 23. Сегрегация примеси полония по границам блоков в кристаллах сплава свинец – висмут

### 3.2. Центры окраски в твердых фазах

Точечные дефекты являются причиной возникновения центров окрашивания в кристаллах (F-центров – *Farben centrum*). Например, мелкокристаллические порошки хлорида натрия при нагревании в парах натрия приобретают зеленовато-желтую окраску.

Рассмотрим образование F-центра в кристалле NaCl. В атмосфере паров натрия кристаллы NaCl приобретают избыточное по отношению к стехиометрическому (1:1) количество ионов  $\text{Na}^+$  и такое же количество свободных электронов. Другими словами, при попадании в кристалл атома натрия происходит его ионизация, и в решетке NaCl в катионном узле находится не нейтральный атом  $\text{Na}^0$ , а катион  $\text{Na}^+$ :



Такое нестехиометрическое соединение можно охарактеризовать формулой  $\text{Na}_{1+x}\text{Cl}$ , где  $x \ll 1$ .

Избыточные ионы натрия остаются на поверхности, электроны диффундируют в объем кристалла. Для сохранения электронейтральности по всему объему кристалла ионы хлора диффундируют к поверхности, оставляя равное количество анионных вакансий, обладающих эффективным положительным зарядом. Свободные электроны захватываются такими вакансиями и оказываются как бы в потенциальном ящике, образованном

окружением данной вакансии (F-центры). В единичной анионной вакансии могут находиться два электрона, создавая F'-центр. Или наоборот, свободный единичный электрон может размещаться сразу в двух соседних вакансиях, создавая R-центр.

Расположение энергетических уровней электрона в потенциальном ящике определяет окраску кристалла. Чем больше размер потенциального ящика, тем ближе расположены электронные энергетические уровни, тем больше длина волны поглощаемого света. Расположение энергетических уровней и, следовательно, окраска зависят от свойств кристалла (например, размера вакансии) и не зависят от природы донорного атома, поставляющего свободный электрон.

Так кристаллы NaCl приобретают одинаковую зеленовато-желтую окраску при нагревании их как в парах натрия, так и в парах калия. С другой стороны, кристаллы KCl при обработке парами калия приобретают красно-фиолетовый цвет. Аналогичным образом меняют свою окраску галогениды щелочных металлов, а также некоторые оксиды и галогениды щелочноземельных металлов, то есть соединений со значительной степенью ионности химической связи.

Окраска кристаллов может меняться и при действии на кристаллы ионизирующих излучений, например, при облучении кристаллического NaCl рентгеновскими лучами. В этом случае причиной окрашивания считают не отклонение от стехиометрии, а отрыв электрона от хлорид-иона и образование молекулярного иона  $(Cl-Cl)^-$ . Если такой центр занимает один узел кристаллической решетки, то его называют H-центром. Если два узла – то V-центром.

Таким образом, можно говорить о том, что в твердом теле имеется много дефектных центров, которые состоят из двух и более атомных дефектов, находящихся в состоянии связи. В этих более сложных образованиях могут участвовать и электронные дефекты – электроны и дырки.

### **3.3. Влияние дефектов на транспортные свойства твердых тел**

#### ***3.3.1. Механизмы и основные закономерности диффузии***

Протекание химических реакций и многих физических процессов (например, электрической проводимости) в твердых телах непосредственно связано с диффузионными процессами.

**Диффузия** – есть процесс перемещения частиц в кристаллической решетке на макроскопические расстояния вследствие флуктуации (изменения) тепловой энергии.

Подвижность частиц зависит от различного вида дефектов в кристалле и их концентрации. Если перемещающиеся частицы являются частицы самой решетки, то речь идет о самодиффузии. Если в перемещении участвуют частицы, являющиеся чужеродными, то речь идет о гетеродиффузии.

Перемещение частиц в твердых телах может осуществляться различными способами. Известно несколько механизмов диффузии: междоузельный, диссоциативный, вакансионный и кольцевой (рис. 24).

Наиболее важными механизмами являются междуузельный и вакансионный.

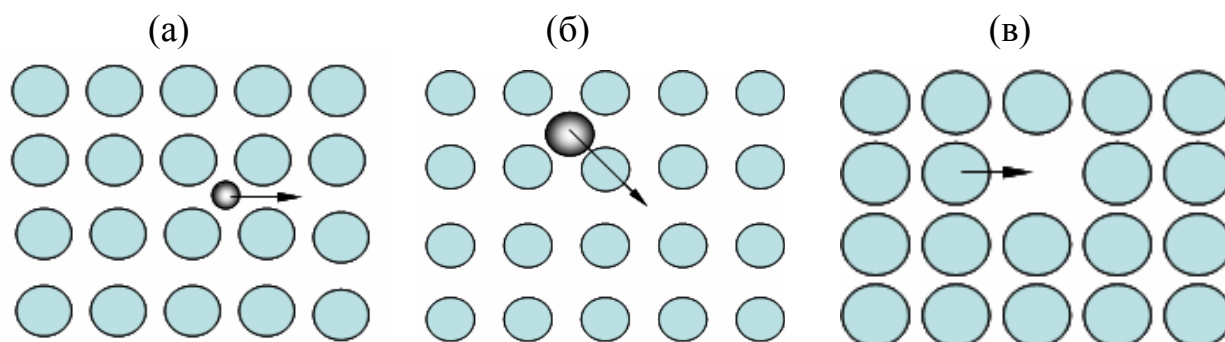


Рис. 24. Механизмы диффузии: междуузельный (а), диссоциативный (б), вакансионный (в)

При *диффузии по междуузлиям* (рис. 24а) находящийся в междуузлии собственный или примесный атом может перейти в соседнее междуузельное пространство. Последовательное осуществление таких переходов может привести к переносу атома на большие расстояния. Такой механизм диффузии характерен для многих твердых тел, особенно если размер диффундирующего атома мал по сравнению с размером междуузельных «пустот», которые существуют в данной кристаллической структуре (например, диффузия водорода в платине).

*Диссоциативная диффузия* (рис. 24б) является разновидностью такого механизма. В этом случае атом примеси из угла решетки мигрирует через междуузлие. По такому механизму осуществляется, например, диффузия меди в решетке германия. Медь может занимать как нормальные узлы решетки (образуются твердые растворы замещения), так и междуузельные позиции (образуются твердые растворы внедрения). Количество тех и других при данной температуре описывается законом распределения, который учитывает вклады каждого состояния.

Несмотря на малую концентрацию междуузельных атомов, их роль в процессе диффузии может быть определяющей из-за их большей подвижности по сравнению с атомами меди, расположенными в узлах.

При *вакансионном механизме* (рис. 24в) атом, занимающий нормальный узел решетки, переходит в соседнюю вакансию, то есть вакансия и узловый атом меняются местами. Последовательное осуществление таких переходов в выбранном направлении может приводить к перемещению атома в кристалле на большое расстояние, при этом вакансия перемещается в обратном направлении.

По этому механизму могут диффундировать как примесные, так и собственные атомы, однако перемещение атомов таким способом возможно лишь в том случае, если рядом с рассматриваемым атомом находится вакансия. Вероятность нахождения вакансии «рядом» тем больше, чем больше концентрация вакансий в кристалле. Поскольку энергия химической связи

примесных и собственных атомов с атомами решетки различна, то и скорости гетеродиффузии и самодиффузии будут отличаться друг от друга.

Очевидно, что скорость диффузии по вакансионному и междоузельному механизмам в основном определяется концентрацией точечных дефектов.

**Кольцевой механизм диффузии** сводится к кооперативному движению атомов, то есть к одновременному взаимному обмену местами двух или более части. При таком механизме наличие дефектов необязательно. Простой кольцевой обмен местами соседних атомов возможен, например, в металлах и сплавах, причем начальное и конечное состояния мало отличаются между собой, если компоненты сплава близки по свойствам.

Намного меньше вероятность такого обмена в ионных кристаллах. Причиной является тот факт, что соседние, разнозаряженные катион и анион не могут обмениваться местами, и для обмена катионами или анионами необходим кооперативный переход, то есть участие сразу нескольких частиц.

Во всех перечисленных случаях процесс диффузии вдоль заданного направления ( $x$ ) в элементарном кристалле описывается **законом Фика**:

$$J = -\frac{D \cdot dC}{dx}, \quad (6)$$

где  $J$  – диффузионный поток (количество вещества, прошедшее через единицу площади в единицу времени),

$D$  – коэффициент диффузии,

$\frac{dC}{dx}$  – градиент концентрации в направлении диффузии (оси  $x$ ).

Температурная зависимость коэффициента диффузии задается соотношением:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}}, \quad (7)$$

где  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  – функция Гиббса, энтропия и энтальпия переноса 1 моля вещества через потенциальный барьер.

Если при диффузии по междоузлиям потенциальный барьер разделяет соседние междоузлия, то в случае вакансионного механизма диффузии, кроме потенциального барьера, необходимо учитывать наличие рядом вакансии. Другими словами, перескок атома из одного узла в другой возможен лишь в том случае, когда соседний узел свободен.

Поэтому более наглядной для вакансионного механизма является следующая форма записи уравнения (7):

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta(S+S_V)}{R} - \frac{\Delta(H+H_V)}{RT}}, \quad (8)$$

где  $\Delta S_V$ ,  $\Delta H_V$  – энтропия и энтальпия образования вакансий.

Коэффициенты диффузии в твердых тела значительно (на несколько порядков) меньше, чем в газах и жидкостях и составляют величины порядка  $10^{-13}$ – $10^{-19}$  м<sup>2</sup>/с. Этот факт является причиной низких скоростей протекания

многих химических и физических процессов в твердых телах, реализация которых затрудняется, включая и сложность самого определения малых коэффициентов диффузии.

Незначительное перемещение вещества в процессе диффузии требует для его фиксации или длительного времени наблюдения, или точных методов определения фронта перемещения. Часто для определения  $D$  используют метод «меченых атомов». Рассмотрим несколько примеров.

Диффузия малых атомов (водорода, гелия, лития) в достаточно рыхлых кристаллических решетках, то есть решетках с большими объемами междоузлий, происходит сравнительно быстро. Так коэффициент диффузии лития в германии уже при  $500^\circ\text{C}$  составляет величину порядка  $10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$  и соответствует коэффициентам диффузии в жидкости для комнатных температур.

Диффузия в твердых растворах замещения, где размеры примесных и собственных атомов близки, происходит намного медленнее. При  $800^\circ\text{C}$  коэффициент диффузии элементов III–V групп в полупроводниках типа германия составляет  $10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Самодиффузия в галогенидах щелочных металлов также происходит по вакансионному механизму. Поэтому на ее скорость влияет концентрация собственных вакансий, которая возрастает при повышении температуры или примесных вакансий. Последние связаны с наличием примеси в кристалле (их концентрация тем больше, чем выше концентрация примеси).

Если диффузия определяется концентрацией собственных (катионных или анионных) вакансий, то наклон прямой в координатах  $\ln D \sim 1/T$  соответствует  $(\Delta H + \Delta H_V/2)$ , то есть энтальпии переноса плюс половине энтальпии образования пары вакансий. Такая ситуация имеет место при высоких температурах в галогенидах щелочных металлов.

При достаточно низких температурах концентрация «горячих» вакансий, то есть образованных за счет теплового движения собственных частиц, мала и общее содержание вакансий зависит лишь от наличия примеси. На этом участке наклон прямой  $\ln D \sim 1/T$  будет другим (меньшим) и будет соответствовать только величине  $\Delta H$ . Поэтому рассмотренная графическая зависимость в широком температурном интервале будет иметь излом.

Приведенные рассуждения и формулы хорошо подтверждаются экспериментом по изучению самодиффузии ионов натрия в кристаллах NaCl методом «меченых атомов».

При использовании радиоактивного натрия было установлено, что в высокотемпературной области величина  $(\Delta H + \Delta H_V/2)$  составляет 1.8 эВ, а в низкотемпературной области  $\Delta H = 0.77$  эВ, следовательно  $\Delta H_V = 2.06$  эВ. Подставляя полученные значения в формулу (8) и пренебрегая энтропийным членом были определены значения  $D$  и  $D_0$ :  $D = 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $T = 600^\circ\text{C}$ ),  $D_0 = 10^{-2} \text{ м}^2/\text{с}$  (рис. 25).

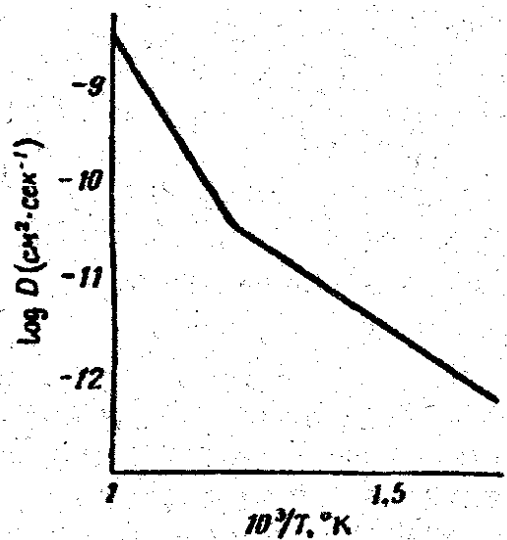


Рис. 25. Зависимость коэффициента диффузии  $\text{Na}^+$  в кристаллах хлорида натрия

Интересно отметить, что если к образцу  $\text{NaCl}$  приложить разность потенциалов, то мы получим направленную стимулированную самодиффузию, или другими словами, через образец пойдет ионный ток. Перемещение ионов также будет зависеть от концентрации вакансий и определяться температурой и наличием двухвалентной примеси. В этом случае зависимость  $\ln \sigma \sim 1/T$ , где  $\sigma$  – ионная проводимость (аналогичная  $\ln D \sim 1/T$ ), также будет иметь излом, и два ее участка будут характеризовать собственную (в высокотемпературной области) и примесную (в низкотемпературной области) проводимость.

Все рассмотренные механизмы относятся к объемной диффузии и учитывают влияние только точечных дефектов (примесных или собственных). В реальных кристаллах (особенно в поликристаллах) наблюдается, кроме того, поверхностная диффузия, диффузия по дислокациям, межблочным границам, субмикротрещинам, порам и т.д. Скорости диффузии по всем этим механизмам различны, а практически наблюдаемый массоперенос вещества зависит еще и от концентрации соответствующих типов дефектов, определяющих тот или иной механизм диффузии.

Рассмотрим простой пример диффузионного потока вещества через кристалл, который представляет собой кубик с ребром 1 см. при единичном градиенте концентрации поток равен коэффициенту диффузии, как следует из уравнения (6).

Коэффициенты диффузии примеси, второго компонента, по дислокационной трубке в  $10^5$  раз выше, чем в объеме идеального, то есть бездислокационного кристалла. На первый взгляд, основной массоперенос будет происходить по дислокационным трубкам. Однако такое заключение будет справедливо только в том случае, если суммарная эффективная площадь сечения дислокационных трубок  $S$  будет соизмерима с эффективной площадью кристаллов  $(1-S)$ .



Плотность дислокаций в несовершенных кристаллах может достигать больших величин:  $10^3$ – $10^8$  см<sup>-2</sup>. При плотности дислокаций  $10^6$  см<sup>-2</sup> и площади дислокационной трубки  $\sim 10^{-14}$ – $10^{-13}$  см<sup>2</sup> величина  $S$  составит  $\sim 10^{-6}$ – $10^{-5}$ % от площади кристалла. Таким образом, диффузия примеси по дислокациям составит лишь ничтожную долю от общего диффузионного потока. Если речь идет о наноструктурах с геометрическими размерами  $\sim 10^{-6}$ – $10^{-7}$  см, то наличие в них дислокаций может оказаться критическим для всего процесса массопереноса.

Простая качественная оценка подвижности атомов, находящихся на поверхности и в объеме, исходя из энергии связи (и, следовательно, энергии активации диффузии) показывает, что поверхностная диффузия протекает быстрее из-за меньшего связывания поверхностных атомов. По той же причине диффузия атомов по межблочным границам и границам зерен происходит быстрее, чем в объеме.

С другой стороны, области кристалла вблизи линейных, плоских и объемных дефектов, содержат большое количество вакансий и других нарушений кристаллической решетки, облегчающих диффузионные процессы. Даже при известных коэффициентах диффузии, присущих отдельным механизмам, требуется знать, какое количество атомов участвует в движении. В поверхностной диффузии для данного кристалла, как ни велика ее скорость, участвует значительно меньшее количество атомов, чем в объемной. Поэтому, если сравнивать эти два механизма, преимущественный перенос вещества может осуществляться за счет объемной диффузии.

### 3.3.2. Хаотическая диффузия. Коэффициент хаотической диффузии.

Процесс диффузии в кристаллическом твердом теле представляет собой перемещения или перескоки атомов или дефектов из одного положения в другое. Поскольку наблюдать перескок отдельного атома невозможно, необходимо найти связь таких элементарных актов с макроскопическим явлением диффузии. Задача в данном случае заключается в том, чтобы установить, как далеко может переместиться атом из некоторого начального положения в результате большого числа перескоков.

Эта связь может быть найдена статистически с помощью метода случайных блужданий.

Рассмотрим процесс так называемой *хаотической диффузии*.

Если предположить, что движение атомов может происходить в любом направлении, хаотически и независимо от предшествующих перескоков, то суммарное радиальное смещение диффундирующего атома после  $n$  перемещений ( $R_n$ ) определится алгебраической суммой длин перемещений отдельных перескоков  $s_1, s_2, \dots, s_i$ :

$$R_n = s_1 + s_2 + s_3 + \dots = \sum_i s_i$$

Когда отдельные перескоки происходят с равной вероятностью во всех направлениях и на одинаковые расстояния, эта алгебраическая сумма равна нулю. Отсюда следует только то, что перескоки в «положительном» и

«отрицательном» направлениях равновероятны, и это не означает, что после  $n$  перескоков диффундирующий атом остается в исходной точке. Общее смещение может достигать любой величины от нуля до  $\pm n \cdot s_i$ .

Определив вероятность смещения относительно начального положения, можно вычислить величину квадратичного смещения, определяемую уравнением:

$$\overline{R}_n^2 = \sum_{j=1}^n s_j^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n s_j s_k.$$

Если считать, что векторы отдельных перескоков равны, то есть  $|s_1| = |s_2| = |s_3| = \dots$  (например, в кристаллах кубической симметрии), и ориентированы хаотически, то второй член в правой части приведенного уравнения равен нулю, так как средние значения равновероятно могут быть как положительными, так и отрицательными. Тогда

$$\overline{R}_n^2 = ns^2.$$

Согласно теории случайных перескоков частицы вещества  $A$  в направлении  $x$  поток определяется соотношением:

$$J_A = -\frac{1}{2} \frac{n}{t} s^2 \frac{dC_A}{dx},$$

где  $t$  – время, за которое осуществляется  $n$  перескоков в положительном направлении,

$\frac{dC_A}{dx}$  – градиент концентрации  $A$  в направлении  $x$ .

Отсюда видно, что для такого одномерного перехода коэффициент хаотической диффузии  $D_A$  равен:

$$D_A = \frac{1}{2} \frac{n}{t} s^2 = \frac{1}{2} \omega s^2,$$

где  $\omega$  – частота перескоков.

В случае трехмерных переходов значение квадратичного смещения связано с коэффициентом диффузии уравнением:

$$\overline{R}_n^2 = ns^2 = 6D_A t \quad \text{или} \quad D_A = \frac{1}{6} \frac{n}{t} s^2, \quad (9)$$

*Коэффициент хаотической диффузии* является фундаментальной характеристикой вещества, отражающей способность составляющих его частиц перемещаться под действием любого поля, если последнее создает определенную силу, действующую на частицы.

Число перескоков в единицу времени  $n/t$  зависит от нескольких факторов. Прежде всего, важен механизм диффузии. Проанализируем коэффициент хаотической диффузии при наиболее распространенных механизмах.

**Вакансионный механизм переноса.** Для диффузии по вакансиям перескок атома возможен только в том случае, если вакансия локализована на соседнем узле. Вероятность такого перескока определяется концентрацией вакансий в кристалле, например, концентрацией кислородных вакансий  $[V_O]$ .

Кроме того, величина  $n/t$  зависит от частоты перескоков ( $\omega$ ) атомов на ближайшие вакансии. И, наконец, величина  $n/t$  определяется числом положений, в которые возможен перескок, т. е. числом ближайших соседних узлов координирующих вакансию ( $\chi$ ). Поэтому для диффузии по вакансиям число перескоков определяется выражением:

$$\frac{n}{t} = \chi[V_A]\omega \quad (10)$$

В твердом теле расстояние перескока определяется кристаллической структурой и может быть выражено через параметры решетки. Например, в кристалле со структурой объемно-центрированного куба каждый атом имеет 8 ближайших соседних узлов или атомов, т. е.  $\chi = 8$ . Расстояние перескока  $s = a_0 \frac{\sqrt{3}}{2}$ , где  $a_0$  – параметр решетки. Подстановка выражений для  $s$  и  $\chi$  в уравнения (9) и (10) дает:

$$D_A = a_0^2 \cdot \omega \cdot [V_A]$$

В общем случае коэффициент хаотической диффузии по вакансионному механизму будет равен

$$D_A = \alpha \cdot a_0^2 \cdot \omega \cdot [V_A], \quad (11)$$

где  $\alpha$  - геометрический фактор. В рассмотренном выше случае  $\alpha=1$ .

**Междоузельный механизм переноса.** При диффузии по междоузлиям диффундирующий междоузельный атом с равной вероятностью может занять любое из ближайших междоузлий. В этом случае и коэффициент диффузии по междоузлиям не связан с концентрацией междоузельных атомов:

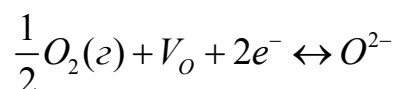
$$D_A = \alpha \cdot a_0^2 \cdot \omega \quad (12)$$

Примером диффузии по такому механизму является диффузия атомов кислорода, азота и углерода в металлах. Например, атомы кислорода и азота в металлах со структурой объемно-центрированного куба занимают октаэдрические узлы, и, следовательно, каждый междоузельный атом может переместиться в любой из четырех ближайших октаэдрических узлов, то есть в этом случае  $\alpha = 1/6$ .

### 3.3.3. Зависимость коэффициента хаотической диффузии кислородных вакансий от температуры и давления кислорода

Одним из наиболее важных параметров, влияющих на процесс диффузии, является температура.

Рассмотрим влияние температуры на коэффициент хаотической диффузии на примере переноса кислорода по вакансионному механизму в оксиде  $MO_{1-\delta}$ . Процесс взаимодействия дефектов в таком оксиде может быть описан реакцией:



Коэффициент хаотической диффузии кислородных вакансий описывается уравнением:

$$D_A = \alpha \cdot a_0^2 \cdot \omega \cdot [V_o]$$

В условиях  $p_{O_2} = \text{const}$  в этом уравнении от температуры зависят два члена: концентрация вакансий кислорода  $[V_o]$  и частота перескоков  $\omega$ .

Температурная зависимость концентрации кислородных вакансий вытекает из уравнения изобары химических реакций:

$$[V_o] = \frac{n}{2} = p_{O_2}^{-1/6} \cdot e^{\frac{\Delta S_{V_o}}{3R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{V_o}}{3RT}}$$

При перемещениях в кристалле атомы должны преодолевать энергетические барьеры. В значительной мере высота этих барьеров ( $\Delta H_\omega$ ) определяется потенциальной энергией упруго деформированной решетки и в свою очередь характеризует ту минимальную энергию, которой должен обладать атом, чтобы совершить перескок. Иными словами, высота барьера равна энергии активации перескока ( $\Delta H_\omega$ ).

$$\omega = \nu \cdot e^{\frac{\Delta S_\omega}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_\omega}{RT}}$$

где  $\nu$  - частота колебаний атома кислорода в узле решетки в условии равновесия.

С учетом температурных зависимостей  $[V_o]$  и  $\omega$  коэффициент хаотической диффузии кислородных вакансий в оксиде с кубической симметрией будет определяться соотношением:

$$D_{V_o} = a_0^2 \cdot \nu \cdot p_{O_2}^{-1/6} \cdot e^{\left(\frac{\Delta S_\omega + \Delta S_{V_o}/3}{R}\right)} \cdot e^{\left(\frac{\Delta H_\omega + \Delta H_{V_o}/3}{RT}\right)} \quad (13)$$

Коэффициенты диффузии, определенные экспериментально, обычно выражают в виде:

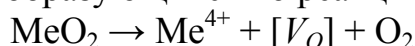
$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (14)$$

где  $Q$  называется энергией активации, а предэкспоненциальный множитель  $D_0$  - фактором частоты.

Следовательно, энергия активации диффузии  $D_{V_o}$  определяется энтальпиями перемещения и образования кислородных вакансий

$$Q = \Delta H_\omega + \frac{\Delta H_{V_o}}{3} \quad (15)$$

Теперь возьмем этот же оксид  $MO_{1-\delta}$ , но образование кислородных вакансий в нем осуществляется, за счет присутствия примесей замещения  $Me^{4+}$  (занимающих позиции М), образующихся по реакции:



В этом случае концентрация вакансий постоянная величина и определяется только количеством примеси  $[Me_{4+}] = [V_o]$ . Температурная зависимость

коэффициента диффузии кислородных вакансий в этой примесной области будет определяться соотношением (рис. 26):

$$D_{V_o} = a_0^2 \cdot [Me^{4+}] \cdot \omega = a_0^2 \cdot [Me^{4+}] \cdot \nu \cdot e^{\frac{\Delta S_o}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_o}{RT}} \quad (16)$$

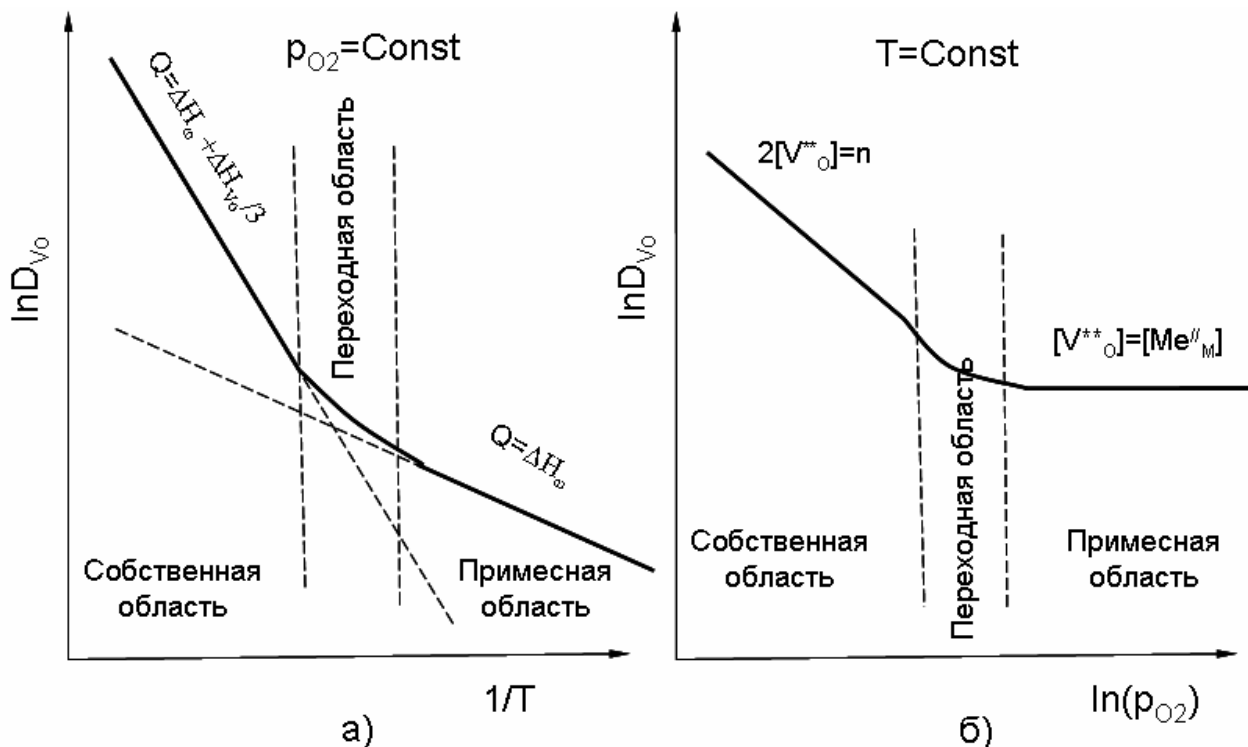


Рис. 26. Изобарическая (а) и изотермическая (б) зависимости хаотической диффузии кислорода по вакансиям для оксида  $MO_{1-\delta}$ , содержащего примесь  $MeO_2$

Переход от диффузии по собственным и примесным дефектам возможен при переходе от высоких температур, при которых преобладают собственные точечные дефекты  $n = 2[V_o]$ , к низким, когда концентрация точечных дефектов определяется концентрацией примеси  $[Me^{4+}] = [V_o]$ .

Температурная зависимость и соответствующее изменение энергии активации хаотической диффузии для этого случая показаны на рис. 26а.

В условиях постоянства температуры из уравнения (13) видно, что коэффициент хаотической диффузии кислородных вакансий зависит от давления кислорода в газовой фазе (рис. 26б):

$$D_{V_o} = const \cdot a_0^2 \cdot \nu \cdot p_{O_2}^{1/6}$$

Рассмотренные ситуации, конечно, являются идеализированными, поскольку мы не учитывали взаимодействия вакансий с примесью и корреляционные эффекты. Кроме того, при значительном понижении температуры заметную роль начинают играть однозарядные и нейтральные

вакансии кислорода. Все это будет влиять на концентрацию кислородных вакансий и энергию активации диффузии.

### 3.3.4. Химический коэффициент диффузии

При изучении многих физико-химических процессов, происходящих в твердых телах и сопровождающихся переносом массы компонентов, практический интерес представляет знание кинетических параметров, определяющих скорость процесса в целом. В самом широком смысле химическая диффузия определяется как диффузионный процесс в химическом поле, когда имеется отличный от нуля градиент химического потенциала хотя бы одного из компонентов. Однако, как это видно из предшествующего материала, процессы переноса в кристалле чрезвычайно сложны и определить экспериментально хаотические коэффициенты диффузии каждого компонента бывает очень непросто.

На практике часто пользуются некоторым эффективным кинетическим параметром переноса массы. При этом экспериментальное определение этого сводится к контролю за результирующей скоростью процесса переноса массы и величиной градиента концентрации одного из компонентов:

$$\sum_i J_{mi} = \sum_i C_i(v_i) = \overline{f(D_1, D_2, \dots)} \cdot \nabla C_i$$

где  $\sum_i J_{mi}$  – суммарный поток массы,

$C_i$  – концентрация,

$v_i$  – линейная скорость перемещения  $i$ -той частицы,

$\overline{f(D_1, D_2, \dots)}$  – некоторый эффективный кинетический коэффициент,

не зависящий от координаты диффузии.

По аналогии приведенного уравнения с первым законом Фика, этот эффективный кинетический параметр называют *химическим коэффициентом диффузии*  $\overline{D}_i$  частиц сорта  $i$ :

$$\overline{D}_i = \overline{f(D_1, D_2, \dots)}.$$

Надо иметь в виду, что химический коэффициент всегда является функцией хаотических коэффициентов диффузии или подвижностей всех частиц, принимающих участие в переносе. Рассмотрим два примера.

*Пример 1.* Растворение примесного атома F донорного типа в твердой фазе А. При растворении фазы вещества F в фазе А образуются ионизированные примесные дефекты по реакции:



В твердой фазе А возникают градиенты химических потенциалов ( $\nabla\mu_F$  и  $\nabla\mu_e$ ) и соответствующие потоки как это показано на рис. 27.

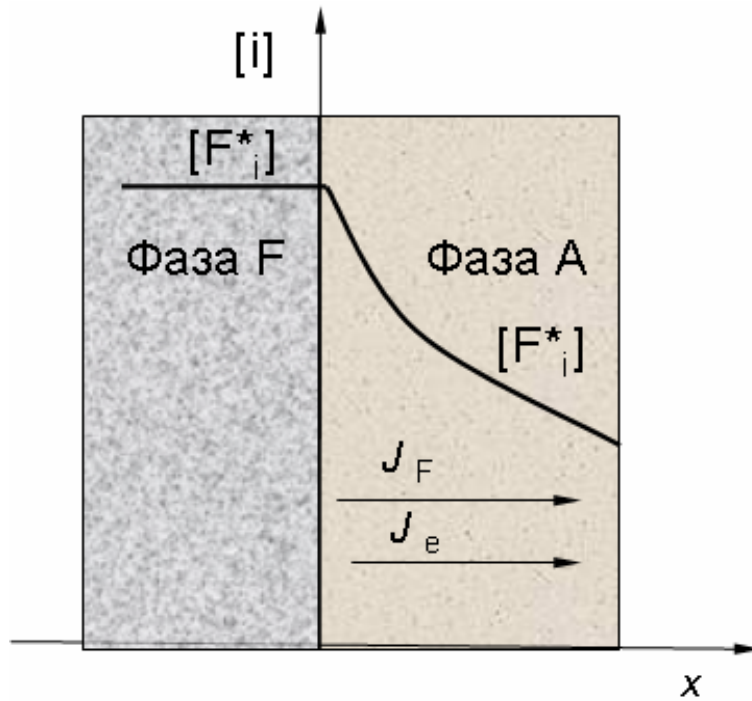


Рис. 27. Схема направления потоков и изменение концентраций примесного дефекта и электронов в фазе А

Химический коэффициент диффузии примесного атома  $\bar{D}_F$  есть коэффициент пропорциональности между потоком массы и градиентом его концентрации:

$$J_{mF} = -\bar{D}_F \cdot \frac{d[F^+]}{dx}$$

$\bar{D}_F$  является сложной функцией подвижностей примесного атома и квазисвободного электрона. Можно показать, что для изотермических условий:

$$\bar{D}_F = \frac{2D_F D_e}{D_F + D_e}$$

Как правило, подвижность электронных дефектов во много раз превышает подвижность атомных. Другими словами, химический коэффициент диффузии лимитируется скоростью переноса самых медленных частиц, при этом влияние более быстрого партнера обуславливает появление множителя 2.

*Пример 2.* Рассмотрим образование двухкомпонентного твердого раствора (обозначим его индексом 12), которое осуществляется в диффузионном режиме за счет встречного переноса компонентов 1 и 2 (рис. 28).

Предположим, что мы можем экспериментально наблюдать скорость потока массы и градиент концентрации одного из компонентов, например, первого. Скорость образования фазы твердого раствора будет определяться соотношением:

$$\frac{dm_{12}}{dt} = C_1 C_2 (J_1 - J_2) = -\bar{D} \cdot \nabla C_1$$

Таким образом, химический коэффициент диффузии будет выразить через хаотические коэффициенты диффузии компонентов определяться выражением:

$$\bar{D} = (C_2 D_1 - C_1 D_2) \cdot \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln \gamma_2} \right)$$

Таким образом, на двух примерах показано, что химический коэффициент диффузии является функцией микроскопических параметров переноса компонентов, вид которой зависит от механизма и природы массопереноса.

### 3.3.5. Электропроводность твердых тел

Электропроводность при постоянном токе, теплопроводность, эффекты Зеебека и Холла являются некоторыми общими электронотранспортными свойствами твердых тел, которые характеризуют природу носителей заряда.

По электрическим свойствам твердые материалы подразделяются на металлы, полупроводники и диэлектрики, в которых носители заряда движутся в зонных состояниях; имеются другие полупроводники и диэлектрики, где носители заряда локализованы и их движение включает диффузионный процесс.

При комнатной температуре подвижность электронов в *металлах* обычно составляет  $u_e \sim 10^2 - 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , а удельная электропроводность  $\sigma_e \sim 10^4 - 10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . При температурах, достаточно удаленных от абсолютного нуля (выше температуры Дебая) и от точки плавления, удельная электропроводность падает линейно с температурой.

В *полупроводниках*, где число носителей небольшое, их общее количество соответствует приложенному полю. Окончательное выражение для электропроводности собственного полупроводника дается уравнением:

$$\sigma = e(u_e + u_h)(K_e^0 K_h^0)^{1/2} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2RT}},$$

где  $u_e, u_h$  – подвижности носителей заряда (электронов и дырок),  
 $\Delta E$  – энергия активации.

Поскольку предэкспоненциальный множитель не очень чувствителен к температуре, график зависимости должен давать прямую линию с наклоном, пропорциональным  $\Delta E$ .

Температурная зависимость электронной проводимости определяется концентрацией и подвижностью носителей. Однако при высоких температурах более важную роль играет, несомненно, концентрация. Из этого следует, что энергия активации электронной проводимости соответствует в первом приближении теплоте образования электронных дефектов. Например, температурная зависимость  $\sigma_e$  в собственной области разупорядочения оксида с дефицитом кислорода  $\text{MO}_{1-\delta}$  и преобладанием двухзарядных кислородных вакансий описывается уравнением:



$$\sigma_e = eu_e(1+b)(K_1^0 K_3^0)^{1/3} \cdot p_{O_2}^{-1/6} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{V_o}^0}{3RT}}$$

Если преобладает собственное электронное упорядочение, то температурная зависимость электропроводности:

$$\sigma_e = eu_e(1+b)(K_1^0 K_3^0)^{1/3} \cdot p_{O_2}^{-1/6} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2RT}}$$

Здесь  $b = u_h/u_e$  – отношение подвижностей,  $\Delta H_{V_o}^0$  – энтальпия реакции ионизации кислородной вакансии,  $\Delta E$  – ширина запрещенной зоны.

В кристаллах многих полярных неорганических соединений (например, окислов переходных металлов) электроны и дырки могут быть локализованы в определенных местах структуры, которые возникают за счет поляризации и последующего искажения решетки, индуцированных электронами. Электрон вместе с поляризующим полем можно рассматривать как некоторую квазичастицу, которую обычно называют поляроном.

Если размеры полярона меньше параметра решетки, то он называется локализованным (полярон малого радиуса). Полагая, что при движении в кристалле электрон должен преодолевать определенные энергетические барьеры, для его подвижности можно записать:

$$u_e = u_e^0 \cdot e^{-\frac{E_e}{RT}},$$

где  $E_e$  – энергия активации.

Этот механизм переноса называют "прыжковым". Рассмотрение миграции такого типа как диффузионной позволяет записать следующее выражение для температурной зависимости электропроводности за счет переноса локализованных электронов:

$$\sigma_e = AT^{-1} \cdot e^{-\frac{E_e + \Delta E/2}{RT}}$$

В изотермических условиях, при изменении парциального давления кислорода в газовой фазе электропроводность оксида  $MO_{1-\delta}$  изменяется симбатно концентрациям доминирующих заряженных дефектов, как это показано, например, на рис. 28.

*Твердые ионные проводники.* Движение ионов через твердые тела приводит как к переносу заряда, так и к массопереносу. Перенос массы и заряда происходит сопряжено. Как ионная проводимость, так и диффузия возникают в результате наличия в твердых телах точечных дефектов. Для твердого тела, проявляющего исключительно ионную проводимость, электропроводность записывается как

$$\sigma_i = \sum_i u_i C_i (z_i e)^2,$$

где сумма берется по всем заряженным частицам  $i$ ,  $C_i$  означает концентрацию  $i$ -го иона с зарядом  $ze$  и подвижностью  $u_i$ .

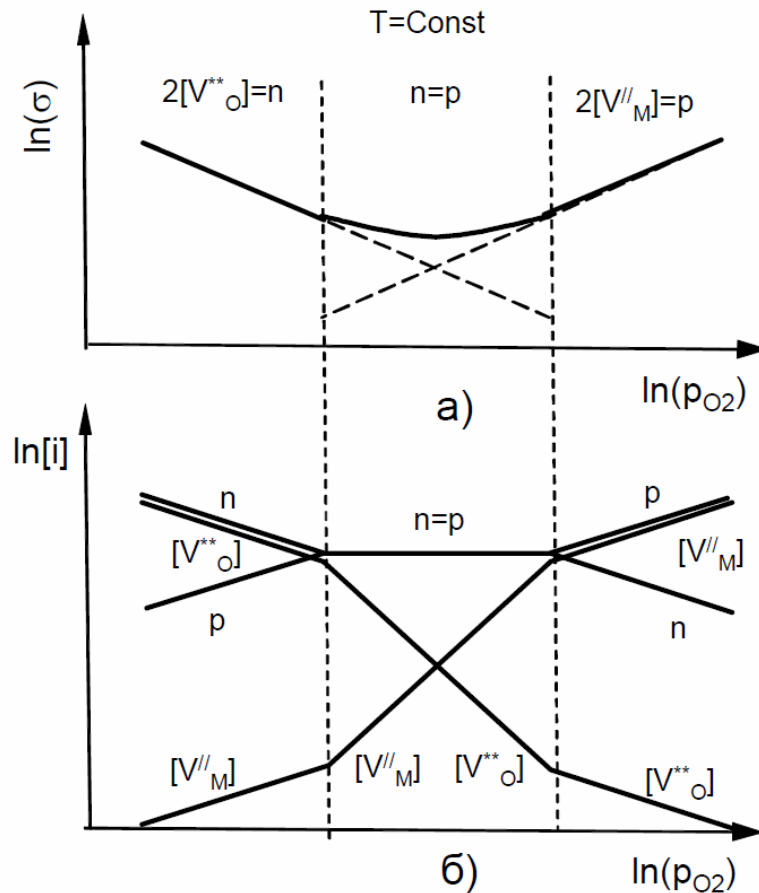


Рис. 28. Изотермические зависимости электропроводности (а) и концентраций заряженных дефектов (б) в оксиде  $MO_{1-\delta}$  от давления кислорода в газовой фазе

Температурная зависимость ионной проводимости будет определяться  $u_i = f(T)$  и  $C_i = f(T)$ . Подвижность ионов в ионном проводнике носит активационный характер, поэтому имеем соотношение:

$$u_i = u_i^0 \cdot T^{-1} \cdot e^{-\frac{E_i}{RT}},$$

где  $D_i$  – коэффициент хаотической диффузии подвижного иона,  $E_i$  – энергия активации.

Зависимость  $C_i = f(T)$  определяется природой атомных дефектов ионного проводника.

Рассмотрим в качестве примера галогенид серебра  $AgBr$ , в котором разупорядоченность по Френкелю приводит к ионной электропроводности. Выражение для электропроводности в  $AgBr$ , где доминирующий вклад в проводимость определяется движением междоузельных катионов  $Ag^+$ , имеет вид:

$$\sigma = eu_i^0 T^{-1} (K_F^0)^{1/2} \cdot e^{-\frac{E_i + \Delta H_F^0 / 2}{RT}}$$

или

$$\ln(\sigma_i T) = A - \frac{E_i + \Delta H_F^0 / 2}{RT}$$

Экспериментальные зависимости ионной электропроводности максимально чистых AgCl и AgBr с различным содержанием примеси CdCl<sub>2</sub> представлены на рис. 29.

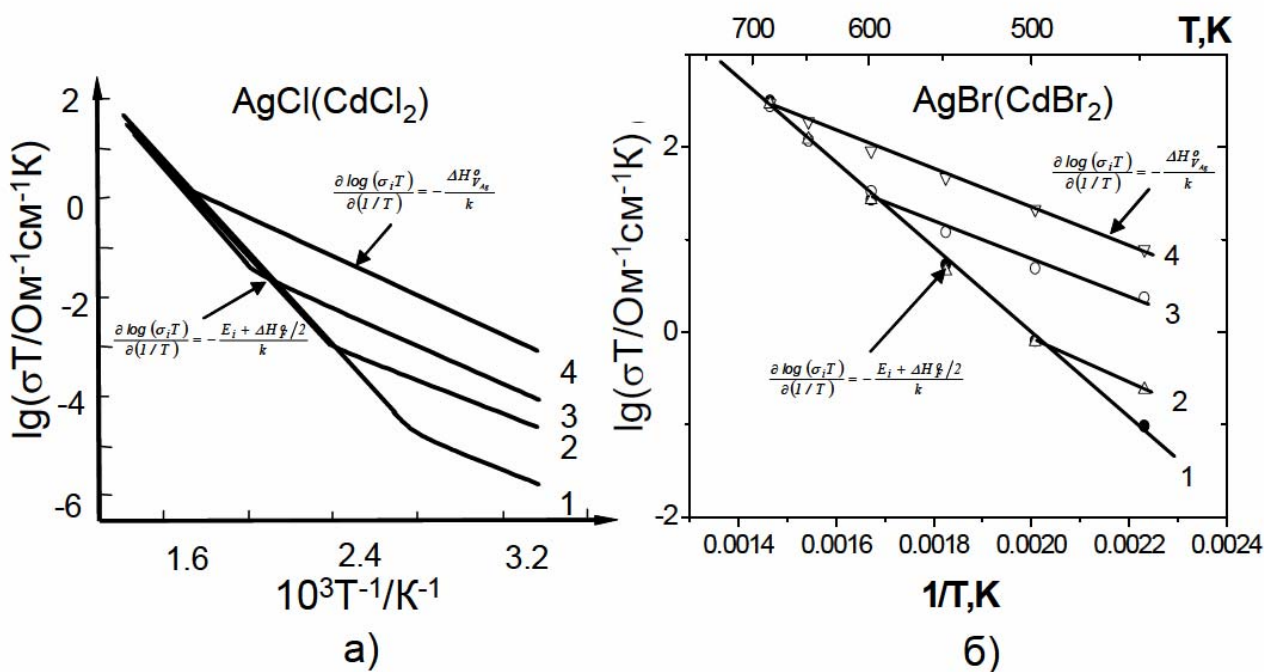


Рис. 29. Экспериментальные температурные зависимости ионной электропроводности: а) номинально чистой AgCl (кривая 1) и AgCl, содержащего возрастающее количество примеси CdCl<sub>2</sub> (кривые 2-4), б) AgBr (CdBr<sub>2</sub>): [Cd] = 10<sup>-5</sup> молн. доли (кривая 1), 10<sup>-2.9</sup> молн. доли (кривая 2), 10<sup>-2</sup> молн. доли (кривая 3), 10<sup>-1.3</sup> молн. доли (кривая 4)

При растворении галогенида кадмия в галогениде серебра происходит замещение двух ионов серебра на один ион кадмия, при этом образуется катионная вакансия.

При измерении электропроводности наблюдалась ионная проводимость, обусловленная наличием заряженных дефектов (катионных вакансий и разупорядоченных ионов серебра), подвижности которых различны. Суммарная электропроводность определяется двумя составляющими, пропорциональными концентрациям и подвижностям дефектов:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_V$$

Изотермические диаграмма концентраций дефектов и ионные электропроводности бромистого серебра при двух температурах как функции содержания допирующей добавки представлены на рис. 30.

Ионная проводимость является суммарной величиной, обусловленной свойствами двух типов дефектов. Поскольку подвижность межузельных ионов серебра превышает подвижность катионных вакансий, общая проводимость

проходит через минимум (рис. 30б). С увеличением температуры минимум сдвигается к более высоким концентрациям кадмия.

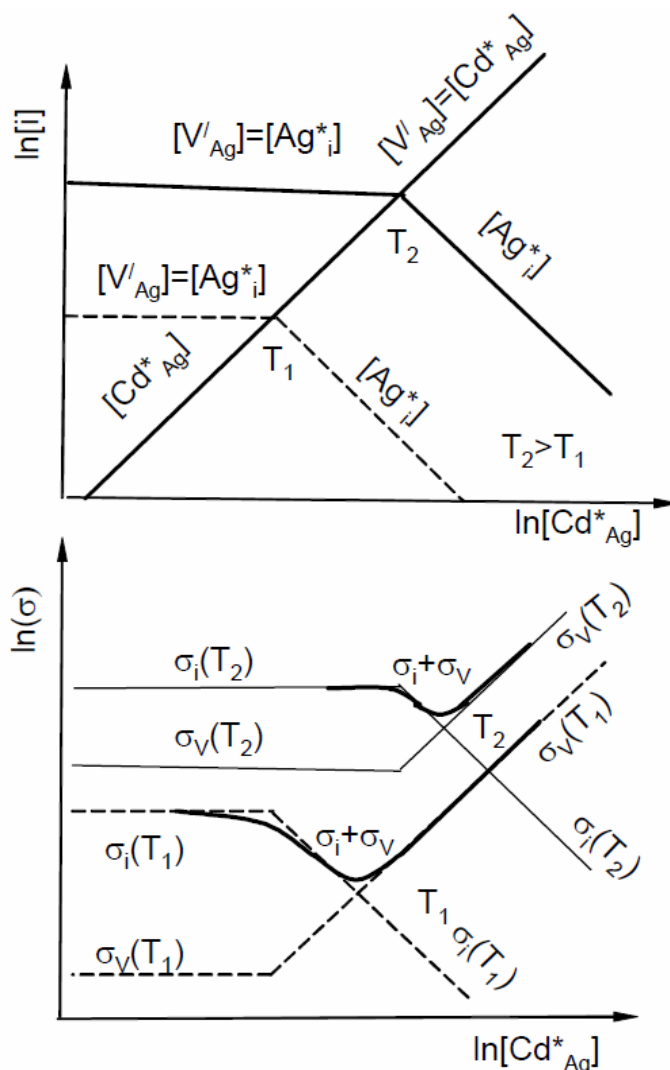


Рис. 30. Концентрация основных дефектов в системе  $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$  при двух температурах (а) и соответствующая ионная проводимость (б)

### 3.4. Влияние дислокаций на прочность и пластичность твердых материалов

Как упоминалось в главе 2, плотность дислокаций (суммарная длина линий дислокаций в единице объема) кристаллов в значительной мере определяет пластичность и прочность материала (рис. 31).

Развитие пластической деформации, связанное с перемещением дислокаций, существенно определяется скоростью их движения (подвижностью) и интенсивностью образования (зарождения) подвижных дислокаций.

Подвижность дислокаций в предельно чистых и совершенных кристаллах зависит от характера сил межатомных связей, от взаимодействия с фононами и электронами проводимости (в металлах).

Подвижность дислокаций в неидеальных кристаллах уменьшается за счёт их взаимодействия друг с другом и с другими дефектами, которое приводит к торможению движущихся дислокаций и вызывает упрочнение кристалла при деформировании. Но оно же приводит к возникновению новых дислокаций, без чего невозможно обеспечить значительную пластическую деформацию. Если бы новые дислокации не рождались в кристалле, то пластическая деформация прекратилась бы после выхода на поверхность тела всех подвижных дислокаций.

При повышении внешних напряжений интенсивность размножения дислокаций увеличивается, и средние расстояния между дислокациями сокращаются. Возникает дислокационная структура, которая либо полностью препятствует движению дислокаций (тогда дальнейший рост нагрузки приводит к разрушению кристалла путём зарождения и распространения микротрещин), либо придаёт движению дислокаций кооперативный характер, обеспечивающий очень большие пластические деформации (кристалл может перейти в состояние сверхпластичности).

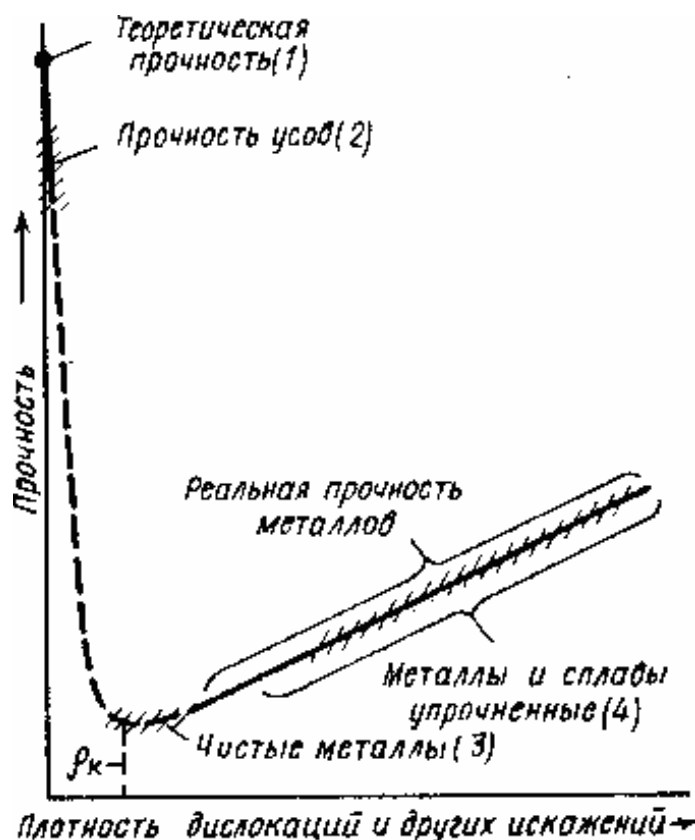


Рис. 31. Зависимость прочности материала от плотности дислокаций в нем

Нарушение регулярности кристаллической решётки в ядре дислокации приводит к тому, что в местах выхода линий дислокаций на внешнюю поверхность тела химическая стойкость кристалла ослабляется и специальные

реагенты способны разрушать окрестность оси дислокации. В результате обработки поверхности кристалла таким травителем в местах выхода дислокаций образуются видимые ямки. Метод избирательного травления является основным для непосредственного наблюдения отдельных дислокаций в массивных образцах непрозрачных материалов.

Дислокации также косвенно влияют на свойства кристаллов, зависящие от характера распределения и перемещения в них точечных дефектов (примесей, вакансий, центров окраски и др.). Во-первых, при определении характера движения дислокация испускает или поглощает вакансии, изменяя их общее количество в кристалле. Динамическое образование заряженных вакансий в ионных кристаллах и полупроводниках может сопровождаться люминесценцией. Во-вторых, скорость диффузионного перемещения точечных дефектов вдоль оси дислокации, как правило, больше, чем скорость их диффузии через объём регулярного кристалла. Коэффициент линейной диффузии вдоль дислокации может на несколько порядков превышать коэффициент объёмной диффузии. Поэтому дислокации играют роль «дренажных трубок», по которым точечные дефекты довольно легко могут перемещаться на большие расстояния в кристалле.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Проведенное рассмотрение реальной структуры кристаллов (то есть кристаллов с дефектами) позволяет сделать следующие выводы:

1. Любой кристалл в реальных условиях не является идеальным, а содержит определенное число дефектов.
2. Наличие различных дефектов в реальной структуре любого кристалла зависит от его идеальной структуры (собственных свойств вещества), условий получения, а также условий и времени хранения.
3. Механические, электрофизические, оптические и физические свойства твердофазных материалов в значительной степени, а часто решающим образом, зависят от концентрации различного типа дефектов.
4. Нарастание концентрации дефектов в кристаллах обуславливает их переход к неупорядоченным средам, в частности, к плавлению.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кнотько А.В., Пресняков Е.А., Третьяков Ю.Д. Химия твердого тела. - Academia M, 2006. - 301 с.
2. Вест А. Химия твердого тела - т. 1,2 - М., Мир, 1988. - 554 с.
3. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела - М., Высшая школа, 1999. - 491с.
4. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела - М., Наука, 1982. -319 с.
5. Алесковский В.Б. Химия твердых веществ - М., Высшая школа,1978. - 256 с.
6. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела - М., 1980. - 488 с.
7. Хенней Н. Химия твердого тела - М., Мир, 1971. - 223 с.
8. Кнорре Д.Г. и др. Физическая химия - М., Высшая школа, 1990. - 415 с.
9. Жданов Г.С., Хунджа А.Г. Лекции по физике твердого тела - М., МГУ, 1988. - 231с.
10. Крегер Ф.Химия несовершенных кристаллов.- М. Мир. 1969. - 654 с.
11. Жуковский В.М., Петров А.Н. Введение в химию твердого тела. Уч. пособие. - Изд-во УрГУ, Свердловск, 1987. - 112 с.
12. Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. –«Наука», Новосибирск СО, 1990. - 519 с.
13. Петров А.Н., Черепанов В.А. «Кристаллохимия твердого состояния». Уч. пособие - Изд-во УрГУ, Свердловск, 1987. - 94 с.
14. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах. - М., Мир, 1975. - 396 с.
15. Жуковский В.М., Петров А.Н., Нейман А.Я. Вводный курс в электрохимию дефектных кристаллов. Уч.пособие. - Изд-во УрГУ, Свердловск, 1979. - 104 с.
16. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. – М. Химия, 1982. - 319 с.
17. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. - М. Metallurgia, 1978. - 215 с.
18. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. - М. Высш. шк., 1993. - 352 с.



**ДЕФЕКТЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.**

Составитель: Елена Анатольевна Асабина

*Электронное учебно-методическое пособие*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»