



# ЛЕКЦИЯ 7. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ

**Дисциплина: Радиационные эффекты и современная спектроскопия твердого тела.**

**Преподаватель: Phd, и.о. доцента Мархабаева А.А.**



**Цель лекции:** Изучить виды дефектов кристаллических структур, причины их возникновения, влияние на физические свойства твердых тел и роль дефектов в процессах диффузии, проводимости, рекомбинации и радиационных повреждений.

### **Основные вопросы лекции**

1. Понятие идеального и реального кристалла.
2. Классификация дефектов кристаллической решётки.
3. Точечные дефекты: вакансии, межузельные атомы, примесные дефекты.
4. Линейные дефекты: дислокации и их типы.
5. Плоскостные дефекты: границы зёрен, двойники, поверхности раздела.
6. Объёмные дефекты: поры, включения, радиационные дефекты.
7. Методы исследования дефектов (XRD, TEM, EPR, PL, XPS).
8. Влияние дефектов на физические свойства кристаллов.



Со временем пришло понимание того, что именно микроскопическое строение материалов определяет их свойства. Но истинная реализация этой мысли началась в начале 20-столетия. Ей предшествовали такие важные эпохальные события в науке: строение атома по Э. Резерфорду, дифракции - излучения по М. Лауэ, создание квантовой теории.

Усилиями экспериментаторов и теоретиков был заложен фундамент и построены здания двух взаимосвязанных наук – науки об электронном строении металлов и науки о дефектах их кристаллического строения. У истоков первой стояли немецкий физик Зоммерфельд А. и др. Творцами второй были Френкель Я.И., Вольтер В. (итальянец), Тэйлор Дж. (англичанин). Именно Я.Френкель и А.Иоффе ввели в физику понятия элементарных дефектов точечного характера, назвав их дырками (современный термин - вакансия), а также дислоцированные (междоузельные) атомы.



Первая объяснила свойства металлов – элементов, а также металлов – материалов с идеальной кристаллической решеткой в зависимости от их химической природы. Вторая дала ответы на вопросы, касающиеся реальных металлов, установила связь этих свойств с параметрами присутствующих в металлах структурных дефектов, предварительно изучив свойства самих дефектов. Обе ветви этой науки о материалах продолжают успешно развиваться и поныне. Ибо, как сказал автор открытия инсулина Бантинг Ф.Г., «Не во власти правильно построенного человеческого ума испытывать чувство удовлетворенности, иначе остановился бы сам прогрессии».



## 2.1 Единичные точечные дефекты

Отсутствие атома в узле кристаллической решетки представляет собой наиболее простой и в то же время наиболее распространенный и важный тип дефектов. Его называют вакансией (фр.vacance). Атом, вклинившийся между узлами кристаллической решетки, называется междоузельным атомом (МУА). Атомы примесей в вакансионном или междоузельном положении также являются точечными дефектами кристалла. Собственные МУА и вакансии, подобно разноименным электрическим зарядам, обладают многими взаимно противоположными свойствами. Подобно тому, как при объединении двух разноименных зарядов общий заряд исчезает, объединение МУА и вакансии приводит к исчезновению этих двух парных дефектов. В этом случае говорят, что они аннигилируют. Если же вакансия образовалась за счет смещения из узла решетки собственного атома матрицы, то эту пару называют парой Френкеля или парные дефекты по Френкелю.

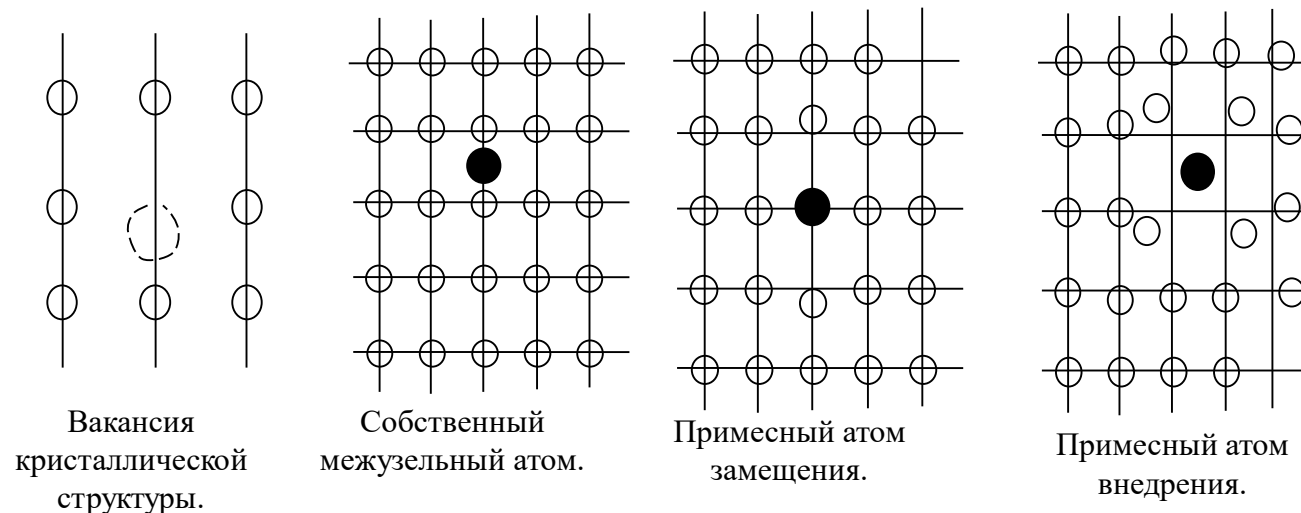


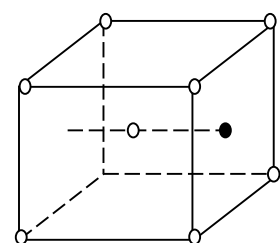
Рис 2.1. Дефекты кристаллической решетки

Присутствие в кристаллической решетке точечных дефектов обуславливает ее заметное искажение: окружающие их соседние атомы смещаются из своих нормальных положений в направлении дефектов в случае вакансии. Такие смещения считаются положительными. Если смещения происходят в направлении от дефектов в случае МУА или примесных атомов, то такие смещения называются отрицательными.

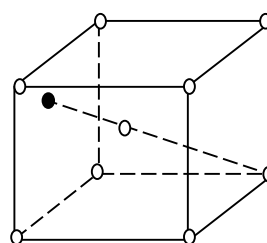


Величины этих смещений значительно малы по сравнению с межатомными расстояниями – параметром решетки. Вакансионные смещения затрагивают сферу диаметром до двух межатомных расстояний. Но возникающие при этом упругие деформации значительны. Для расчета этих смещений допускался определенный характер взаимодействия атомов кристаллической решетки между собой, т.н. потенциал межатомного взаимодействия, введенный Борном и Майером. Результаты этих расчетов в обоих случаях оказались неожиданными: знаки смещения атомов первой и второй координационной сфер в случае вакансии были противоположными, то есть ближайшие атомы смещаются к вакансии, вторые по удаленности – от нее, обеспечивая тем самым равновесное состояния.

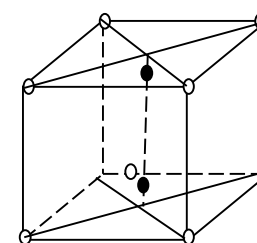
Искажения решетки в окрестностях вакансии определяются типом кристаллической решетки. В одном и том же кристалле все единичные, изолированные друг от друга и от других несовершенств строения, вакансии подобны друг другу, то есть идентичны. Этого нельзя сказать про МУА. Они могут иметь собственные конфигурации, поскольку вклинить лишний атом в решетку можно разными способами (см. рис.2.2).



Смещение  
в сторону грани.



Смещение  
в сторону узла.



Смещение  
между гранями.

Рис.2.2. Конфигурации междоузельных атомов





Важным параметром точечных дефектов является энергия их образования . Она равна изменению энергии кристаллической решетки в результате переноса иона из объема на поверхность в случае образования вакансии или с поверхности металла в объем при образовании МУА. Результатом указанных операций в обоих случаях является изменение общего состояния системы электронов в целом. Оно включает как состояние части изменение энергии электронов проводимости, а также изменение энергии отталкивания связанных электронов. Сумма этих изменений и есть энергия образования точечного дефекта. Для вакансии она составляет  $\sim 1-1,2$  эВ. Для междоузельных атомов  $-2-3$  эВ.



Движение одиночных МУА – более сложный процесс. В него вовлекаются многие соседние атомы. Общий характер обоих процессов состоит в том, что они могут быть представлены как преодоление вакансией или МУА некоторого потенциального барьера высотой  $\Delta E$ , т.е. для вакансии и для МУА имеется некоторое промежуточное положение, называемое *седловой точкой*, в которое их трудно «загнать».

Термодинамическому равновесию теплоизолированной системы, когда нет обмена теплом с окружающей средой, отвечает состояние с максимальным значением энтропии. Любые процессы, протекающие в такой системе, либо не приводят к изменению энтропии, либо ведут к ее возрастанию. Отсюда возникают обратимые и необратимые процессы. Исходя из условия минимума свободной энергии кристалла, содержащего точечных дефектов можно оценить их концентрацию  $n$ , или  $N/N_0$ , т.е. концентрацию вакансий. Отсюда видно, что при  $T \rightarrow 0$  Концентрация вакансий быстро возрастает по мере роста температуры. Эту концентрацию вакансий, определенную при данной температуре, называют равновесной.



Специфические (реальные) условия получения кристаллов и их последующая «судьба» обуславливают образование неравновесных точечных дефектов. Следует отметить, что неравновесные дефекты металлов более устойчивы, чем равновесные. Теплота – не единственный источник энергии для образования и миграции точечных дефектов. Другим, не менее эффективным источником является деформация решетки, ее упругие напряжения. Именно упругая деформация кристалла в области точечных дефектов определяет существование так называемого пространства рекомбинации парных дефектов Френкеля. Характерная особенность пространства рекомбинации состоит в том, что заключенные в его пределы вакансии и МУА двигаются друг к другу фактически при любой температуре, в том числе сколь угодно низкой, взаимно уничтожая друг друга, т.е. рекомбинируют.



## 2.2 Комплексы точечных дефектов

Единичные точечные дефекты могут объединяться в комплексы. Эти комплексы также могут объединяться между собой, образуя комплекс комплексов. Простейшие точечных дефектов – кратности в два и три раза. Двухкратные вакансии называются дивакансиями. Трехкратные – тривакансиями, четырехкратные – тетравакансии. Более высокой кратности – вакансионные комплексы. Но через три точки всегда можно провести плоскость, следовательно, комплексы вакансии в простейшем случае – это линейные или плоские образования. Комплексам большой кратности могут соответствовать и трехмерные образования, типа объемных.

Достоверных сведений об энергиях образования и их стабильности имеются только для двухкратных. Для образования дивакансии требуется, напр., меньше энергии, чем для образования моновакансии. Дивакансии более подвижны в кристаллической решетке, чем моновакансии. Разница в энергиях образования моно – и дивакансии равна энергии связи двух вакансий в комплексе и составляет эВ. Не простым является вопрос о конфигурации комплекса точечных дефектов и их устойчивости. Образование комплексов происходит произвольным способом.



Превышение концентрации вакансии над этими величинами ведет к преобразованию обедненных зон либо в поры, либо в плоские образования, называемые дислокационными петлями. Параметрами обедненных зон являются их геометрия (форма) во взаимосвязи с кристаллографией металла, т.е. вытянутость в каком – либо кристаллографическом направлении, объем, количество и концентрация в них вакансий. Важную информация несет и распределение концентрации вакансии по координационным сферам относительно центра обедненной зоны, изолированность одной обедненной зоны от другой.

Параметры объемного – трехмерного скопления вакансий с предельной концентрацией 100% (поры) являются более определенными – объем поры , число составляющих ее вакансий , геометрия форма ограничивающей пору поверхности, ее связь с кристаллографией металла.



Геометрия пор, так же как и геометрия обедненных зон, определена природой их образования и эволюцией в изменяющихся условиях эксплуатации материала. Все зависит от внешних воздействий и «внутренней обстановки» в объеме металла. Дело в том, что если пора - просто комплекс вакансий, т.е. ничем не заполнена, ее называют вакансионной. Этим самым подчеркиваются другая возможность – существование газовых пор. В объеме вакансионных пор реализуется фактически идеальный вакуум – или абсолютная пустота. Однако чем больше этот объем, тем выше вероятность того, что в него просочатся атомы или молекулы растворенного газа в металле. Направленную диффузию частиц газа к поре обеспечат создаваемые порой внутри решетки поля упругих напряжений. По мере заполнения поры газом эти напряжения снижаются за счет повышения внутреннего давления в поре. Соответственно, будет падать и поток частиц газа в сторону поры.



## Контрольные вопросы: «Дефекты кристаллических тел» (введение, 2.1, 2.2)

### А. Общие представления

1. Почему свойства материалов определяются их микроструктурой? Примеры влияния термообработки.
2. Дайте классификацию дефектов по размерности: 0D, 1D, 2D, 3D. Примеры каждого типа.
3. Кто и какие идеи внесли в науку о дефектах (Френкель, Иоффе, Тэйлор, Бюргерс, Мюллер, Хирш)?
4. Что такое вектор Бюргерса и почему он фундаментален для дислокационной теории?





## Контрольные вопросы: «Дефекты кристаллических тел» (введение, 2.1, 2.2)

### Б. Единичные точечные дефекты (2.1)

5. Определите «вакансию» и «междоузельный атом (МУА)». Чем они принципиально различаются?
6. Что такое пара Френкеля? Условие её аннигиляции.
7. Как вакансии и МУА искажают решётку (знаки смещений ближайших и вторых соседей)?
8. Почему конфигурации МУА неединственны? Какие типы междоузлий возможны?
9. Дайте определение энергии образования дефекта  $E_f$ . Оценки  $E_f$  для вакансии и МУА.
10. Что такое энергия миграции  $E_m$  и «седловая точка»? Сравните подвижность вакансий и МУА.
11. Механизм перемещения вакансии и МУА. Почему для МУА вовлекаются многие атомы?
12. Почему идеальный (бездефектный) кристалл — лишь модель?
13. Что такое равновесная концентрация вакансий и от чего она зависит?
14. Сформулируйте условие термодинамического равновесия (минимум  $F=U-TS$ ). Роль энтропии.
15. Отличия равновесных и неравновесных точечных дефектов. Источники их образования (тепло, деформация, излучение).
16. Что такое «пространство рекомбинации» пары Френкеля и чем обусловлена его геометрия?
17. Почему упругие напряжения могут приводить к рекомбинации даже при низких температурах?





## Контрольные вопросы: «Дефекты кристаллических тел» (введение, 2.1, 2.2)

### В. Комплексы точечных дефектов (2.2)

18. Что такое дивакансия, тривакансия, тетравакансия? Почему комплексы могут быть линейными/плоскими/объёмными?
19. Сравните энергию образования и подвижность моно- и дивакансий. Что такое энергия связи в комплексе?
20. Какие факторы определяют устойчивость конфигурации комплекса точечных дефектов?
21. Как примеси и другие дефекты влияют на закрепление и распределение точечных дефектов?
22. Что такое обеднённые зоны (denuded zones)? Их типичные концентрации вакансий и параметры.
23. При каких условиях обеднённые зоны трансформируются в поры или дислокационные петли?
24. Дайте параметры поры: объём, число вакансий, форма/анизотропия относительно кристаллографии.
25. Чем вакансионная пора отличается от газовой? Как газ заполняет пору и влияет на внутренние напряжения?
26. Почему газовые поры могут создавать опасные механические напряжения, а вакансионные — нет?
27. Как режимы обработки/эксплуатации (температура, напряжение, радиация) влияют на эволюцию обеднённых зон и пор?



## Рекомендуемая литература:

1. Келдыш Л. В., Лившиц И. М. Физика твердого тела. М.: Наука, 2008.
2. Кикучи М. Дефекты и дислокации в кристаллах. М.: Мир, 1984.
3. Кудрявцев Ю. И. Дефекты кристаллической решетки и их роль в процессах переноса. М.: Физматлит, 2010.
4. Михайлов М. Н. Основы радиационной физики и дозиметрии. СПб.: БХВ-Петербург, 2013.
5. Callister W. D., Rethwisch D. G. Materials Science and Engineering: An Introduction. Wiley, 2020.