

## Лекция 7

### 7. Строение металлов. Точечные дефекты в кристаллах

В начале XX века была открыта довольно большая группа веществ, у которых величина межатомного расстояния определялась лишь наличием одного сорта атомов и совершенно не зависела от наличия в этой же структуре атомов других сортов. Указанное противоречие было объяснено теорией плотнейших шаровых упаковок.

В основе этой теории лежит представление о преимущественной роли атомов одного элемента в формировании структуры: этот тип атомов образует каркас кристаллической структуры, сложенной из координационных многогранников, в которых располагаются атомы других элементов.

Использование метода плотнейшей шаровой упаковки позволяет свести различие между самыми многообразными структурами к нескольким факторам: порядок чередования слоев и коэффициент заполнения пустот.

Основные положения теории плотнейшей шаровой упаковки заключаются в следующем:

- плотнейшая шаровая упаковка образована параллельными равноудаленными слоями (рисунок 50) равновеликих жестких шаров, плотно примыкающих друг к другу;

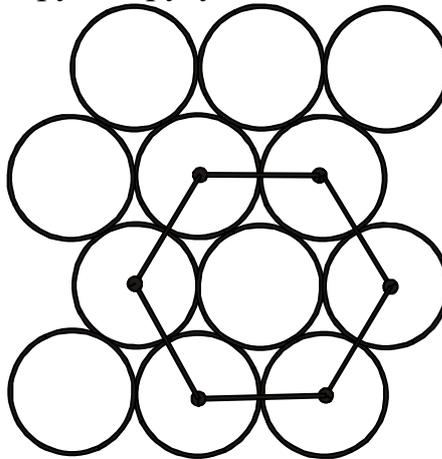
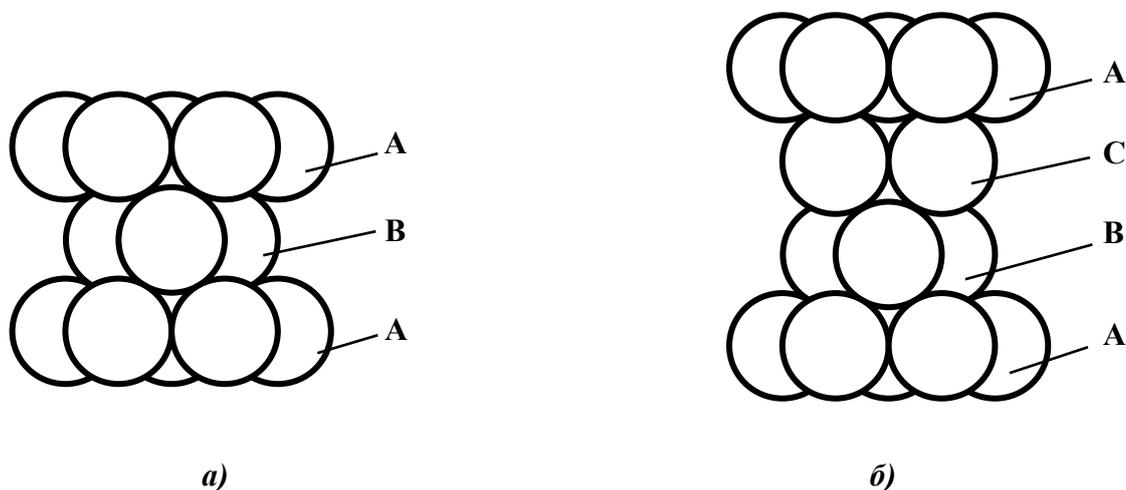


Рисунок 50 – Плотнейшая укладка шаров

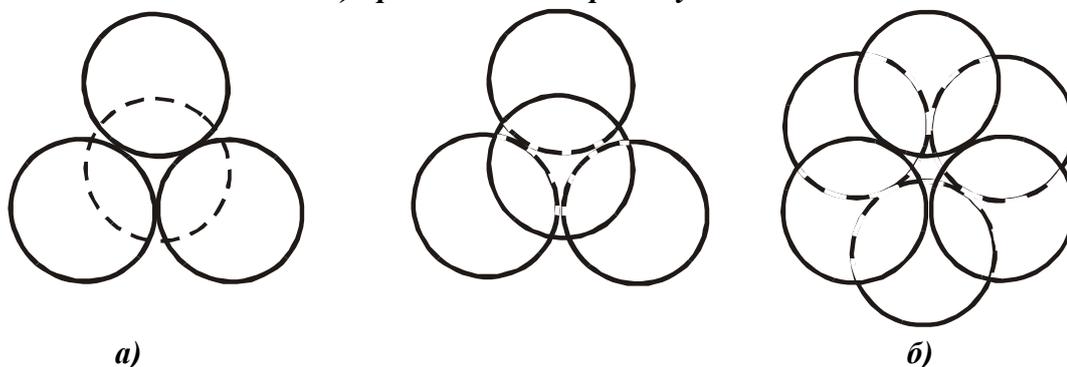
- каждый шар верхнего слоя находится в «треугольной» лунке, образованной тремя такими же шарами нижнего слоя, и касается их;
- каждый шар имеет в своем слое шесть ближайших соседей – шесть таких же шаров, которых он касается;
- шаровые слои могут занимать лишь три положения: нижний (первый) – слой *A*, второй – слой *B*, третий – может быть: либо слоем *A* (если шар третьего слоя займет лунку во втором слое, расположенную над шаром первого слоя), либо слоем *C* (если шар третьего слоя займет лунку во втором слое, расположенную над лункой первого слоя).

Чередование слоев типа *ABABAB* называется двухслойным или гексагональным (рисунок 51 *a*). Чередование слоев типа *ABCABC*

- называется трехслойным или кубическим (рисунок 51 б);
- промежутки, замкнутые между равновеликими шарами двух соседних слоев, называют пустотами.



**Рисунок 51 – Примеры плотнейшей шаровой упаковки слоев:**  
*а) двухслойная шаровая упаковка;*  
*б) трехслойная шаровая упаковка*



**Рисунок 52 – Расположение пустот в плотнейшей шаровой упаковке:**  
*а) тетраэдрическая пустота в плотнейшей шаровой упаковке;*  
*б) октаэдрическая пустота в плотнейшей шаровой упаковке*

Тетраэдрическая пустота (рисунок 52 а) заключена между четырьмя касающимися друг друга равновеликими шарами, центры этих шаров расположены как вершины тетраэдра. Октаэдрическая пустота (рисунок 52 б) заключена между шестью шарами; три ближайших шара верхнего слоя плотно примыкают к трем шарам нижнего слоя таким образом, что лунка верхнего слоя расположена точно над лункой нижнего слоя.

Тетраэдрические и октаэдрические пустоты могут быть полностью или частично заполнены атомами других сортов. Доля заполнения пустот меняется от 0 до 1.

Шаровая укладка сама по себе занимает 74,05 % объема. Остальные

25,95 % объема могут быть использованы для заполнения атомами другого сорта.

В тетраэдрическую пустоту можно вписать шарик радиусом  $0,22 R$ , где  $R$  – радиус шаров, слагающих упаковку.

В октаэдрическую пустоту можно вписать шарик радиусом  $0,41 R$ .

На  $N$  шаров упаковки приходится  $N$  октаэдрических пустот и  $2N$  тетраэдрических.

Степень заполнения тетрапор ( $\alpha = 0 \div 1$ ) и октапор ( $\beta = 0 \div 1$ ) однозначно связана со стехиометрической формулой химического соединения. Действительно, соединение  $A_x B_y C_z$ , где атомы  $A$  занимают  $\alpha$ , атомы  $B$  – долю  $\beta$ , а атомы  $C$  – образуют каркас структуру, можно записать, как:  $A_{2N\alpha} B_{N\beta} C_N$ .

## **1 Атомные нарушения структуры кристалла. Классификация дефектов структуры**

Физические свойства идеального кристалла определяются его химическим составом, силами связи между частицами и симметрией кристалла, т.е. категорией, сингонией, классом симметрии. Эти свойства называют *структурно – нечувствительными*. К ним относятся магнитные, оптические, пьезоэффект и др.

В реальных кристаллах многие свойства существенно зависят не только от типа кристаллографической структуры, но и от *дефектов этой структуры* – нарушений периодичности и равновесия. Эти свойства называются *структурно – чувствительными*. Это, например, ионная и полупроводниковая электропроводность, люминесценция, пластичность, прочность, окраска кристалла и др. Структурно – чувствительны, т.е. зависят от дефектов структуры, процессы роста кристалла, пластическая деформация, диффузия и др.

Дефекты структуры обуславливаются рядом причин: тепловыми колебаниями атомов и нарушениями электронной плотности, воздействием какого-либо излучения, повышением температуры и т.д.

Все дефекты структуры по геометрическому признаку можно разделить на следующие типы:

*Точечные дефекты* – нарушения периодичности в изолированных друг от друга точках решетки; во всех трех измерениях они не превышают одного или нескольких межуатомных расстояний. Точечные дефекты – это вакансии, атомы в междоузлиях, атомы «чужой» подрешетки, примесные атомы.

*Линейные дефекты* – одномерные, т.е. протяженные в одном измерении: нарушение периодичности простирается на расстояния, сравнимые с размером кристалла, а в других – не превышают нескольких параметров решетки.

Специфические линейные дефекты – *дислокации*. Кроме того,

неустойчивые линейные дефекты могут возникать из цепочек точечных дефектов.

*Поверхностные дефекты* – простираются в двух измерениях на расстояния, сравнимые с размером кристалла, а в третьем – составляют несколько параметров решетки. Таковы плоскости двойникования, границы зерен и блоков, дефекты упаковки.

*Объемные дефекты* – это пустоты, поры, частицы другой фазы, включения.

Подчеркнем еще раз, что все эти дефекты рождаются при росте кристалла или в результате различных воздействий и существенно влияют на свойства кристалла.

## 2 Точечные дефекты

Точечный дефект (рисунок 53) – это нарушение кристаллической структуры, размеры которого во всех трех измерениях соизмеримы с одним или несколькими (немногими) межузельными расстояниями.

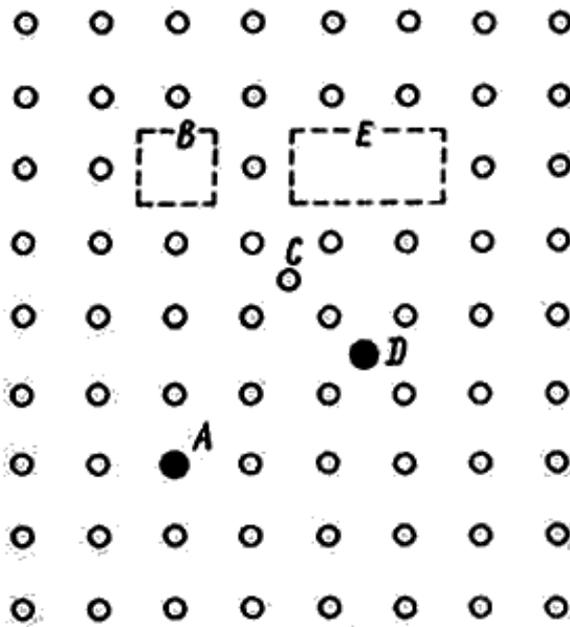
Точечный дефект может иметь простую и сложную структуру. Простейшие точечные дефекты:

- вакансии – отсутствие атома или иона в узле решетки;
- внедренные или межузельные атомы и ионы, располагающиеся на «незаконном» месте между узлами; внедренные атомы могут быть как собственные, так и примесные.

Энергия образования одной вакансии имеет порядок  $\approx 1\text{эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Дж, а для внедренного атома ~ несколько электрон-вольт.

Вакансии могут объединяться в дивакансии, тривакансии, вакансионные тетраэдры.

Скопления многих вакансий – их называют кластеры – образуют поры, пустоты.



**Рисунок 53 – Основные типы точечных дефектов в кристаллической решетке:**  
*A – атом примеси замещения, B – вакансия, C – атом в междоузлии,  
D – атом примеси внедрения, E – дивакансия*

Точечные дефекты могут двигаться через кристалл, взаимодействовать друг с другом и с другими дефектами.

Например, пара катионной и анионной вакансий, встречаясь, друг с другом, образуют так называемый дефект Шоттки. Он часто встречается в щелочногалогенидных кристаллах. Наличие дефекта Шоттки уменьшает плотность кристалла, поскольку атом, образовавший вакансию, диффундирует на поверхность кристалла (NaCl, KCl).

*Дефект Френкеля* – это вакансия и противоположно заряженный атом в междоузлии. Преобладает в кристаллах типа (AgCl, AgBr). Эти дефекты не влияют на плотность кристалла.

В общем случае в кристалле могут быть и дефекты Френкеля, и дефекты Шоттки, причем преобладают те, для образования которых требуется меньшая энергия.

Вакансии и внедренные атомы существуют в кристаллах при любой температуре. С повышением температуры их концентрация растет. Для каждой температуры может быть такая концентрация точечных дефектов, при которой затрата на их образование компенсируется приростом энтропии, то есть сохраняется условие минимума внутренней энергии, и кристалл остается в состоянии термодинамического равновесия.

Это равновесная концентрация точечных дефектов определяется как:

$$n / N \sim e^{-E / kT},$$

где  $n$  – число дефектов в единице объема кристалла;

$N$  – общее число атомов в том же объеме;

$E$  – энергия активации дефекта, равная работе его образования;

$k$  – constanta Больцмана.

Например, при  $T = 1000 \text{ K}$  для  $\text{Cu}$  доля вакансий  $n / N \sim 10^{-5}$ , то есть на каждые  $10^5$  узлов решетки приходится по одной вакансии.

Таким образом, даже в равновесном кристалле всегда есть некоторое количество точечных дефектов.

В реальных условиях концентрация точечных дефектов всегда больше равновесной.

### Центр окраски

Центрами окраски называются комплексы точечных дефектов, обладающие собственной частотой поглощения, и соответственно изменяющие окраску кристалла.

Центры окраски различаются по длинам волн собственного поглощения и положению. Различают так называемые F-центры (от Farbe – окраска, цвет (нем.)), V-центры, M-центры и так далее.

Центры окраски – это также точечные дефекты, но имеющие сложное строение.

### Влияние точечных дефектов на свойства

Они оказывают значительное влияние:

– *Плотность*: плотность материала уменьшается при возрастании концентрации вакансий;

– *Электропроводность*: на нее особенно сильно влияют примесные точечные дефекты. Например, введение одного атома бора на  $10^5$  атомов кремния, повышают электропроводность кремния в  $10^3$  раз.

– *Ионная проводимость*: определяется движением заряженных точечных дефектов.

Влияние дефектов на свойства более подробно рассматривается в курсах «Физические свойства материалов», «Механические свойства материалов».

Концентрацию состояния точечных дефектов определяют по измерению плотности кристалла, параметров решетки, по ионной проводимости или электрическому сопротивлению и др.

Удельный объем и соответственно длина образца металла или сплава возрастают пропорционально концентрации вакансий. Так как вакансии рассеивают электроны проводимости, то электросопротивление также возрастает пропорционально концентрации вакансий. Измерение физических и электрических свойств чаще всего используют для определения концентрации вакансий.

Методы определения этих свойств можно разбить на две группы.

К первой группе относятся методы, использующие измерение

физических свойств при разных температурах. Данные о концентрации вакансий можно получить, сравнивая при нагревании изменение длины образца  $\left(\frac{\Delta L}{L}\right)$  с изменением периода решетки  $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)$ . Расхождение между приростом длины и увеличением периода решетки (рисунок 54) дает сведения о равновесной концентрации вакансий

$$\frac{n}{N} = 3 \left( \frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right).$$

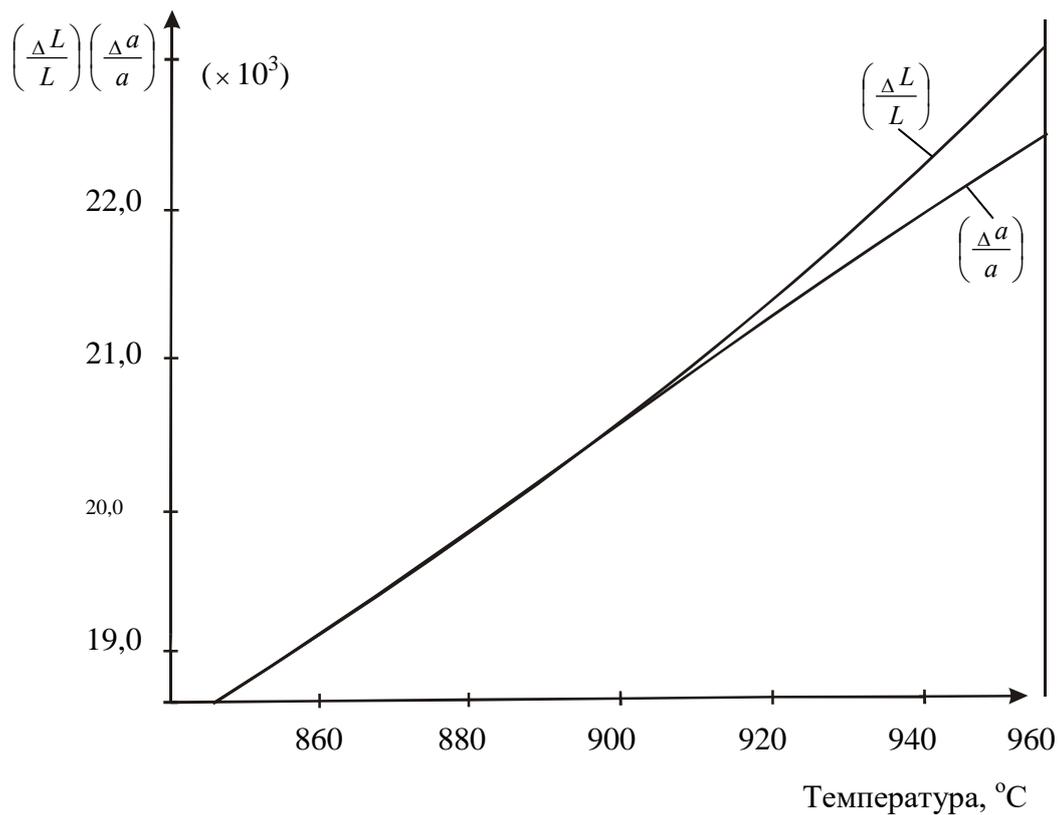


Рисунок 54 – Изменение длины образца  $\left(\frac{\Delta L}{L}\right)$  и периода решетки

$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)$  при термическом расширении серебра

Определив температурную зависимость концентрации вакансий и используя формулу

$$\frac{n}{N} = e^{-\frac{E}{kT}},$$

можно рассчитать энергию их образования.

Можно применить также другой, косвенный метод определения концентрации вакансий. При невысоких температурах электросопротивление линейно растет с температурой.

При высоких температурах экспериментальные точки не укладываются на прямую, давая положительные отклонения  $\Delta R$ . Если считать, что добавочное электросопротивление  $\Delta R$  возникает из-за увеличения концентрации вакансий и пропорционально этой концентрации, то тогда

$$\Delta R \approx e^{-\frac{E}{kT}},$$

$$\ln \Delta R = \text{const} - \frac{E}{k} \cdot \frac{1}{T}.$$

Построив график в координатах  $\ln \Delta R \sim \frac{1}{T}$ , получим прямую, тангенс угла наклона которой равен энергии образования вакансий  $E$ . Затем легко можно рассчитать равновесную концентрацию  $\frac{n}{N}$ .

В другой группе методов используют опыты с применением закалки. Избыточная концентрация вакансий, полученная при закалке с высоких температур, дает прирост удельного электросопротивления  $\Delta \rho$ .

Приняв, что в результате закалки с температуры  $T_{\text{зак}}$  прирост электросопротивления

$$\Delta \rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{E}{kT_{\text{зак}}}\right),$$

получаем 
$$\ln \Delta \rho = \ln \rho_0 - \frac{E}{k} \frac{1}{T_{\text{зак}}}.$$

Построив график в координатах  $\ln \Delta \rho \sim \frac{1}{T_{\text{зак}}}$ , по тангенсу угла наклона определяем  $E$ , а по ее значению рассчитываем значения  $\frac{n}{N}$  при разных температурах.

Ниже приведены результаты определения  $\frac{n}{N}$  по изменению длины для некоторых металлов вблизи точки плавления:

Металл	<i>Au</i>	<i>Ag</i>	<i>Cu</i>	<i>Al</i>	<i>Pb</i>
$\frac{n}{N} \cdot 10^{-4}$	7,2	1,7	2	3	3

### 3. Основные типы дислокаций. Вектор Бюргерса

Дислокацией называется линейное несовершенство, образующее внутри кристалла границу зоны сдвига.

Поясним это самое общее определение дислокации.

На рисунке 55 показан параллелепипед, верхняя часть которого сдвинута относительно нижней на одно межатомное расстояние.

$ABCD$  – участок плоскости скольжения, в котором произошел сдвиг,  $AB$  – граница этого участка.

На рисунке 56 для случая примитивной кубической решетки показан разрез по атомной плоскости.

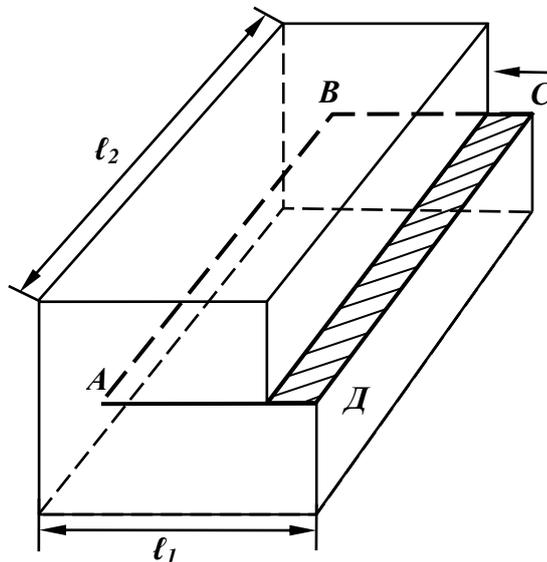


Рисунок 55 – Схема сдвига, создавшего краевую дислокацию  $AB$  (стрелка  $C$  – вектор сдвига)

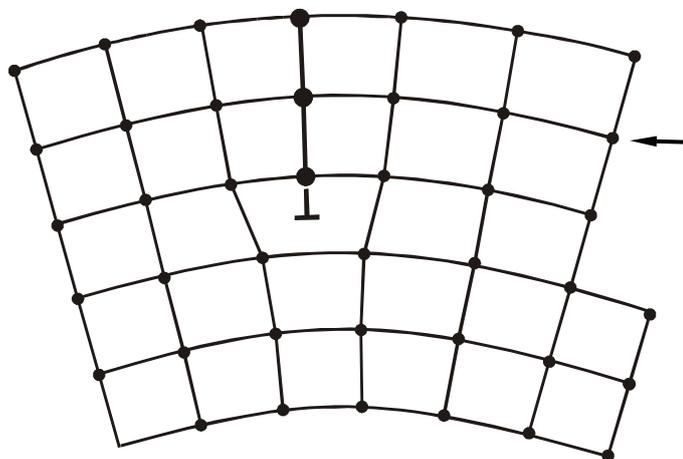


Рисунок 56 - Краевая дислокация в примитивной кубической решетке

(стрелка – вектор сдвига)

В результате сдвига на одно межатомное расстояние  $n$  вертикальных атомных плоскостей, расположенных выше плоскости скольжения, оказываются напротив  $(n - \ell)$  плоскостей, расположенных ниже плоскости скольжения. Одна вертикальная плоскость в верхней половине кристалла не имеет продолжения в нижней половине. Такая «лишняя» неполная атомная плоскость называется экстраплоскостью.

Область несовершенства кристалла вокруг края экстраплоскости называется краевой дислокацией. В одном измерении размер этой дислокации такой же, как и длина края экстраплоскости, т.е. макроскопический. В перпендикулярной плоскости размер дислокации очень мал – от двух до десяти атомных диаметров. Положение центра ядра дислокации обозначается значком  $\perp$ .

Если экстраплоскость находится в верхней части кристалла, то дислокацию называют положительной. А если в нижней – то отрицательной. Положение центра ядра отрицательной дислокации обозначают  $\Gamma$ .

Понятие о винтовой дислокации ввел в 1939 году Бюргерс.

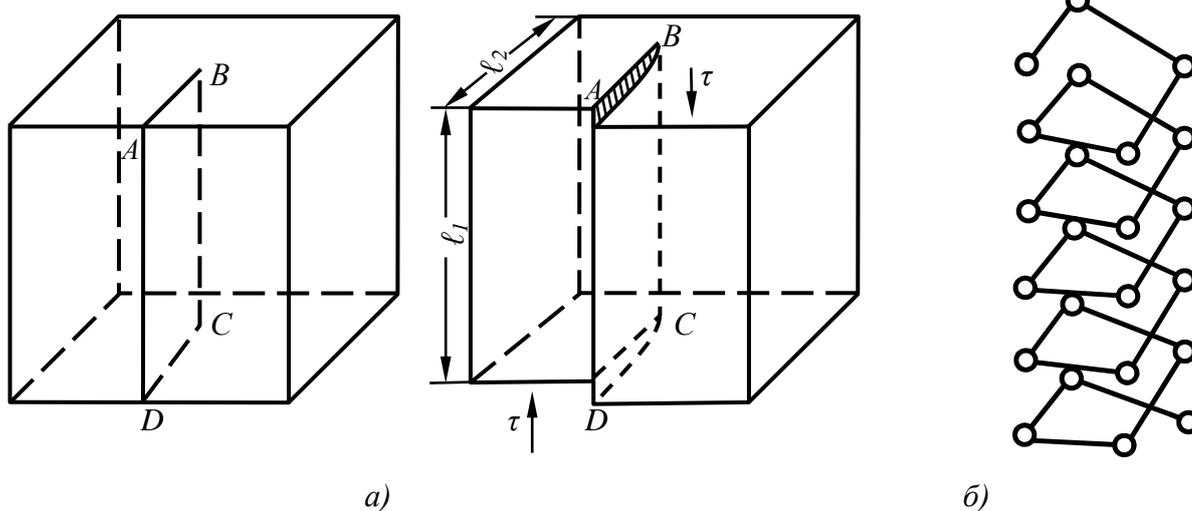


Рисунок 57 - Схема винтовой дислокации:

а) сдвиг, создавший винтовую дислокацию;

б) расположение атомов в области винтовой дислокации

Сделаем в кристалле надрез по плоскости  $ABCD$  (рисунок 57 а) и произведем сдвиг правой (передней части кристалла) вниз на один период решетки. Образовавшаяся при таком сдвиге ступенька на верхней грани не проходит через всю ширину кристалла, оканчиваясь в точке  $B$ . Так как надрез  $ABCD$  дошел только до середины кристалла, то прямая часть не может сдвинуться целиком по отношению к левой на один период решетки. Величина смещения правой части по отношению к левой уменьшается по направлению от точки  $A$  к точке  $B$ . Верхняя атомная плоскость оказывается изогнутой. Точно также деформируется вторая атомная плоскость сверху; первая часть ее у передней грани смещается на один период решетки и

сливается с третьей и т.д.

На рисунке 57б показано расположение атомов в двух вертикальных плоскостях, проходящих непосредственно по обе стороны от плоскости сдвига  $ABCD$ .

Появившаяся в результате описанного сдвига область несовершенства называется винтовой дислокацией, т.к. атомы расположены в ней по «винтовой лестнице».

Винтовая дислокация так же, как и винт, может быть правой и левой. Они превращаются друг в друга зеркальным отражением.

Основные отличия винтовой дислокации от краевой:

- 1) винтовая дислокация параллельна вектору сдвига;
- 2) винтовая дислокация может быть образована при сдвиге любой кристаллографической плоскости, содержащей линию дислокаций, по любой поверхности, оканчивающейся на этой линии.

Дислокация не может закончиться внутри кристалла. Следовательно, линия дислокации может замыкаться внутри кристалла или оканчиваться на его поверхности.

На рисунке 58а линия дислокации состоит из прямых участков кривой и винтовой дислокаций, перпендикулярных и параллельных вектору сдвига.

В более общем (рисунок 58 б) случае линия дислокации является плавной.

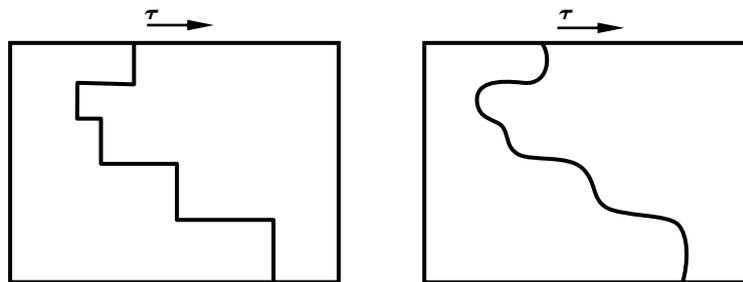


Рисунок 58 - Краевые и винтовые дислокации образуют непрерывную ломаную (а) или плавную (б) линии дислокаций в кристалле

Отдельные участки этой дислокации имеют краевую или винтовую дислокацию, но большая часть ее не параллельна и не перпендикулярна вектору сдвига, такая дислокация называется смешанной (рисунок 59).

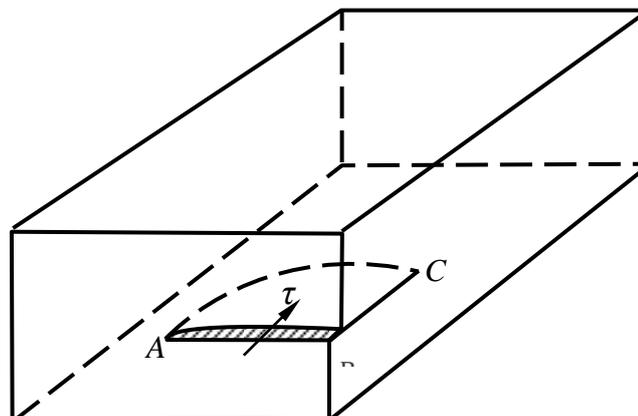


Рисунок 59 - Схема сдвига, создавшего смешанную дислокацию AC

Линии смешанной дислокации могут оканчиваться на гранях кристалла, а могут образовывать замкнутые плоскости внутри кристалла – дислокационные петли, которые играют важную роль в процессах пластической деформации.

Вектор Бюргера является мерой искаженности кристаллической решетки, обусловленной присутствием в ней дислокаций. Он определяет энергию дислокаций, величину сдвига, влияет на подвижность дислокации и, таким образом, является главной количественной характеристикой дислокации.

Чтобы оценить степень искаженности решетки, вызванной дислокацией, следует сравнить совершенный кристалл с несовершенным, содержащим дислокацию. Для этого используют построение, называемое контуром Бюргера.

Контуром Бюргера называется замкнутый контур произвольной формы, построенный в реальном кристалле путем последовательного обхода дефекта от атома к атому в совершенной области кристалла (рисунок 60).

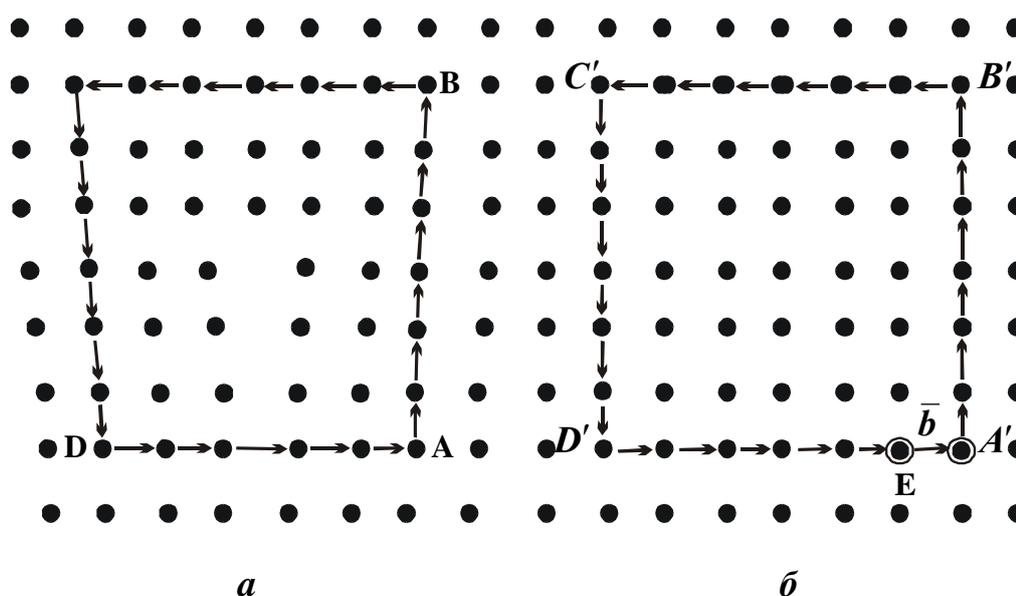


Рисунок 60 – Контур Бюргера вокруг краевой дислокации (а) и эквивалентный контур в совершенном кристалле (б).  $\vec{b}$  - вектор Бюргера

Вектор Бюргера характеризуется рядом особенностей:

- вектор Бюргера нормален к линии краевой дислокации и параллелен к линии винтовой дислокации. В случае смешанной дислокации угол между линией дислокации и вектором Бюргера имеет разную величину;
- вектор Бюргера у дефектов недислокационного типа равен нулю;
- вектор Бюргера одинаков вдоль всей линии дислокации, т.е. является инвариантом дислокации.

***Поскольку вектор Бюргера столь важная количественная характеристика дислокации, необходимо уметь обозначать его так, чтобы запись отражала и направление, и величину вектора.***

Принято записывать вектор Бюргера в виде:

$$b = na \langle hkl \rangle,$$

где  $\langle hkl \rangle$  - символ кристаллографического направления вектора  $b$ ;

$a$  – параметр решетки в этом направлении;

$n$  – целое число.

*Мощность дислокации* – это величина, определяемая по формуле:

$$|b| = na\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

Таким образом, *вектор Бюргера* – это мера искажений решетки, вызванных дислокациями. Его численное значение характеризуется мощностью.