#### МГУ им.М.В.Ломоносова Факультет Наук о Материалах

## Формирование системы инновационного образования



# «Реальная структура твердого тела»

Лекция 1. Термины. Классификация дефектов. Точечные дефекты.

> goodilin@inorg.chem.msu.ru fmg.inorg.chem.msu.ru 939 4729





## Постулат Планка («Ш з.т.»)



Энтропия идеального кристалла чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю. Планк (1911)

(абсолютное значение энтропии, как параметра системы, вполне определено, в отличие от внутренней энергии!)

Трансляции, симметрия

★Совершенный кристалл без дефектов ★Чистое вещество



### Направление процессов



### Влияние условий роста





### Фактор времени



### Формы материалов



#### Кристаллы, керамика, композиты



-спонтанная кристаллизация, метод Бриджмена, ПЖК, электрокристаллизация -керамический метод, расплавные технологии, керамические пены -криохимическая технология, пиролиз аэрозолей



### Наноматериалы



Мезопористые,

СДГ композиты

Квантовые точки Нанопроволока

-микроэмульсии, жидкокристаллические матрицы, анодирование, -механоактивация, УЗ-МВ обработка, гидротермальный синтез, RESS -интеркаляция, ионный обмен



### Жемчуг и крылья бабочек





ARAGONIE CRYSTAL
ACOC MACROMOLECULES
SLK-FRROM-LIKE PROTEINS
2022 D-DIETIN FRRLS











## Кермет



Карбид бора в алюминии

1

Реальная структура твердого тела

WC, TaC, BC TiC-Co (Cr, Bi, W, Mo, Fe, Al...)

> твердость карбидов + вязкость металла

-Износоустойчивость -Удароустойчивость -Термоустойчивость

### Бертоллиды.

### Как контролировать свойства?







#### **В**юотит



#### Область гомогенности



Серии образцов

ABCD: Одинаковая предыстория Т<sub>ргер.</sub> = const варьирование х

**С(М):** Одинаковый состав (x) Т<sub>prep.</sub> = const **разная микроструктура** 

С1...С4: Одинаковая предыстория Одинаковый состав (x) разные Т<sub>ргер.</sub>

### Нарушение закона Пруста







Один и тот же состав NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.9</sub>

Влияние «предыстории получения» «Топохимическая память»





## Признаки

- Неравновесность
- Особое состояние (форма материала)
- Нестехиометрия / композиты
- Зависимость от предыстории получения
- Иерархическая дефектная структура

## Сравнение определений

Элемент – совокупность атомов

Вещество – соединение химических элементов определенного состава

Фаза - совокупности всех *гомогенных* частей *гетерогенной* системы с постоянным составом и свойствами, отделенной от других частей системы межфазными границами.

Материал – вещество, обладающее свойствами, которые предопределяют то или иное его практическое применение. (акад. И.В.Тананаев)

Состав + агрегатное состояние (газ, жидкость, твердое) + аллотропия (различные молекулярные формы элемента) + полиморфизм (различные кристаллические формы вещества одного и того же состава) + дефекты.

Лишь в **гипотетическом, абсолютно химически чистом идеальном кристалле** существует бесконечная решетка из строго периодически расположенных в пространстве атомов, которые находятся в покое в своих равновесных положениях.

Совершенный кристалл – кристалл, в котором (дополнительно) существуют термические колебания атомов.

Реальный кристалл ограничен гранями и содержит точечные и протяженные дефекты.

Дефекты (от лат. defectus — недостаток, изъян) – нарушения периодичности кристаллической структуры. Помимо статических дефектов, существуют отклонения от идеальной решётки другого рода, связанные с тепловыми колебаниями частиц, составляющих решётку (динамические дефекты).



## Классификация дефектов

 Нульмерные (точечные) дефекты – вакансии, межузельные атомы, примеси, центры окраски и пр.
 Одномерные (линейные) дефекты – цепочки точечных дефектов, дислокации
 Двумерные (поверхностные) дефекты – дефекты упаковки, границы блоков мозаики, границы зерен, двойников, межфазные границы, сама поверхность кристалла
 Трехмерные (объемные) дефекты – пустоты, включения второй фазы (по Ван-Бюрену)

- Равновесные дефекты (термодинамика) –

точечные (определенная концентрация и тип)

- Неравновесные дефекты («предыстория») –

- дислокации (10-100)В), блоки мозаики, границы зерен
- Взаимодействие дефектов (дислокации и точечные дефекты)

- Собственные и несобственные дефекты

#### Везде ли есть дефекты?





Ближний порядок Координационная сфера Полиэдрическое строение Дальний порядок Микроструктура

### Шкала размеров





#### Иглы для атомно-силовой микроскопии





Fig. 1. Silicon whiskers grown by the VLS technique: (a) on a \$4(11) wafer; the liquid-forming metal was deposited onto the substrate as a continuous film, the scale baar represents 2 µm; (b) on a \$6(11) rod; the metal was deposited an a regular set of spots by evaporation through a mask; accordingly, a regular array of whiskers was grown.

Фотолитография + ПЖК

### Вискеры SnO<sub>2</sub>





#### Нитевидные кристаллы SiO<sub>2</sub>





Большинство материалов характеритуют состояние метастабливаюто равновесни, которое, в привщине, существует (в том чинств «кинентические) бесконечно долго, однако «выше» по свободной энергии глобального энергентического янивноума, опечановането «пестнико равновесному» состоянию. Из этого непосредственно следует, что достижение того или иного локального минимума энергии заовским от нуми перехода, что связано с существованием у материалов перарагисских уровней организации срукурра.







**26** 

### Зонная теория



#### п-р-Переход.

Собственная проводимость – проводимость кристалла, обусловленная дрейфом носителей заряда при их термическом возбуждении из валентной зоны в зону проводимости (концентрация электронов равна концентрации дырок, концентрация зависит от ширины запрещенной зоны: n,=p,=CT<sup>32</sup>exp(-E/kT)). Проводимость за счет свободных носителей, делокализованных с примеснах центров - примесная (n или p=2(NN\_)<sup>1/2</sup>exp(-E'/kT), N − общая концентрация примесных центров, N<sub>c</sub> − плотность состояний в зоне проводимости (для электронов, в валентной зоне – для дырок), Е' – энергия ионизации доноров/акцепторов ~ 0.01-0.1 зВ).

### Проводимость



Температурные зависимости электропроводности (б) и концентрации носителей заряда (а) в полуповодянках. 1—область примесной проводимости; 2—область насмщения; 3—область собственной проводимости.

Для увеличения протяженности области насыщения (2), в которой свойства полупроводников наименее чувствительны к температурным колебаниям, при практическом использовании полупроводников -выбирают материалы с широкой запрещенной зоной,

-выбирают легирующие добавки, для которых донорные (акцепторные) уровни находятся вблизи края валентной зоны (зоны проводимости).

#### Фотокатализ



#### Шпинель



**30** 

### Описание

| Черрит       | Cn.4. | MA | Me    | MT  | Mater. | 2,10 | K. 25     | T.t | 4.5.M5,20 |
|--------------|-------|----|-------|-----|--------|------|-----------|-----|-----------|
| Mafe204      | 0,2   | 5  | 5+5   | 5   | 4,6    | -5   | -28.104   | 300 | 5000      |
| Fe Fe, Ou    | 1     | 5  | 4+5   | 4   | 4,1    | +40  | -1,1-105  | 580 | 6000      |
| Co Fe, Dy    | 1     | 5  | 3+5   | 3   | 37     | -110 | +0.9.106  | 520 | 5300      |
| Ni Fe, Dy    | 1     | 5  | 2+5   | 2   | 2,3    | -26  | -6,2-10 4 | 585 | 3400      |
| Cu Fez Qu    | 1     | 5  | 1+5   | Ĺ   | 1,3    |      |           |     |           |
| Mg Fez Qu    | 1     | 5  | 0+5   | 0   | 1,1    | -6   | -2,5-104  | 450 | 1500      |
| Lies Fe, cl. | , L   | 5  | 0+7,5 | 2,5 | 2,6    | - 8  | -         | 690 | 3900      |
| Zn Fez Qu    | 0     | 0  | 5-5   | 0   | 0      |      |           |     |           |

Кубические Fd3m, n = 8. КПУ кислорода, в пустотах: ½ окт – В, 1/8 тетр. – А.  $[A_{1,3}B_{3}][A_{3}B_{2,3}]_{0,4}$ ,  $\delta$  – степень обращения  $\gamma$  EQ<sub>3</sub>:  $[Fe^{3+}]_{1}[V_{1,3}Fe_{1,2/3}^{3+}]O_{4}$ Факторы распределения: 1.Ионные радикалы, электронное строение: Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+-</sup> окт., Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+-</sup> люб., Cd<sup>2+</sup>,

 Ионные радикалы, электронное строение: Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>- окт., Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>- люб., Cd<sup>2+</sup>, Ga<sup>3+</sup>- тетр.

2. Электростатическая энергия – высокий заряд – октаэдр  $\delta = f(T): \delta(1+\delta)/(4 \quad \delta^2 = e^{\cdot E \Lambda T} \quad E$  – энергия перераспределения октаэдр ↔ тетраэдр  $\delta$  увеличивается с T,  $\sqcup AOB \approx 125^{\circ}, \sqcup BOB \approx 90^{\circ} A\uparrow B \downarrow B \downarrow$   $\mu = \mu_B - \mu_A$  (в магнетонах Бора, « $\mu_B$ »),  $\mu_A = gS_A = n_A, \mu_B = gS_B = n_B$ 

#### Особенности твердых электролитов



Рис. 13.9. Положение твердых электролитов относительно обычных кристаллических веществ и жидкостей.

<u>Отличие</u> от жидких электролитов: твердые электролиты представляют собой вещества, промежуточные по структуре и свойствам между нормальными кристаллическими твердыми телами с регулярной трехмерной структурой, построенной из «неподвижных» атомов или ионов, и жидкими электролитами, не имеющими регулярной структуры, но обладающими подвижными ионами.

## Хлорид натрия





13.3. Путь миграции вона Na+ в NaCl.



Рис. 13.4. Треутольное менидоуалие, черем которое должен проходить веремещанскийся коа\* в NaCl. г'-радкус власанной окружности; окружности I--3 вхображают моны Cl- с ралкусом х/2.

Рис. 13.2. Зависимость ионной проводимости NaCl от температуры (схема). Параллельные линия в примесной области соответствуют различной концентрации легирующих примесей. -проводимость обусловлена наличием катионных вакансий, -гетеровалентное легирование (MnCl<sub>2</sub> и др.) увеличивает проводимость,

-σ=Aexp(-E/RT) (А зависит от частоты колебаний потенциально подвижных июнов, Е зависит от энергии активации миграции Na<sup>+</sup> ~ 0.65-0.85 эВ), -отсутствие «каналов» или «плоскостей» затрудняет миграцию

### **AgCl** (механизм проводимости)



Рис. 13.6. Миграция межузельного иона Ag<sup>+</sup>: a — путем прямого перескока из одного междоузлия в другое (1) и с вытеснением регулярного иона в междоузлие (2); б — возможные направления межузельной миграции нона Ag<sup>+</sup> в Ag<sup>CL</sup>.

Доминирующий тип дефектов – дефекты Френкеля (подвижные междоузельные ионы Ag<sup>+</sup>, связанные с катионными вакансиями).

## Дефектообразование



#### 

**β→α AgJ** (14.5 Дж/моль\*К) («плавление» подрешетки серебра) +

а AgJ→ L (11.3 Дж/моль\*К) (разупорядочнение J)

#### Суперионные проводники






## Туннельные структуры



### Иерарархические уровни структуры



## Композитный материал





## Открытие ВТСП



## РЗЭ-бариевые купраты





## Крупнокристаллическая керамика



Реальная структура твердого тела

Кристалл: состав+бездефектность (T<sub>c</sub>)

Керамика: форма+дефекты (J<sub>c</sub>, J<sub>c</sub>(B))

-Сверхпроводник 2 рода (пиннинг), -Длина когерентности ~ 0.2 нм (слабые связи) -Анизотропия (ориентация)

✓Тип и концентрации дефектов в матрице ВТСП (несв. фазы, дислокации, микротрещины, нанофлуктуации состава)

- √«Чистые» межзеренные границы
- ✓ Взаимная ориентация зерен (двуосное текстурирование)

## Реальная структура



## Структура



Моделирование, PCA, CKP, TCIII,  $Ba_{Nd} \sim 26.8 \text{ eV},$ антистр. ~1.93 eV, Nd  $\rightarrow$  Ba "компенсирует" Ba  $\rightarrow$  Nd



## Нестехиометрия



## Ртутные ВТСП - гомологи

HgO<sub>1</sub> BuO

CuO<sub>2</sub>

CuO.

BiO

HgO.

Ca







-оптимальная концентрация заряда в сверхпроводящих плоскостях, -оптимальное количество сверхпроводящих плоскостей.

BaO

CaO

Ca

Ca

CuO.

ĊuO,

BaO

HgO,

Многие ВТСП фазы имеют гомологи («вставка» СП-плоскостей): -Y123, 247, 124, -Bi2201, 2212, 2223,



## Пиннинг (ВТСП)



#### Требуемая микроструктура взаимная ориентация ансамбля кристаллитов в поликристаллическом функциональном материале (максимум интегрированных свойств, баланс внутрикристаллитных свойств и межкристаллитных границ)





Критично: двуосное текстурирование («сильные связи» для повышения Jc(B)) Разориентаци в 10<sup>0</sup> – падение тока на 1-2 порядка



## Ориентированные зерна



<u>Текстура</u> – преимущественная ориентация кристаллитов

Пластичные металлы:

- прокатка
- экструзия
- Интерметаллиды (НТСП):
- -многократная горячая прокатка Оксидные функциональные материалы:
- -хрупкость
- -кристаллографическая анизотропия
- -сложность состава
- -композиты
- -заданные геометрические размеры ★управление ориентацией кристаллитов во время роста



### Ориентация кристаллитов втсп ува<sub>2</sub>Си<sub>3</sub>О<sub>6.5</sub>



Параллельные внутренние стенки канавок

 Соответствующий по симметрии рельеф (ось второго порядка, пластинки),
Соответствие размеров кристаллов и элементов рельефа (около 100 мкм),
Геометрические ограничения роста (две параллельные стенки),

✓ Контроль зародышеобразования (вблизи элементов рельефа)





## Пористая керамика

Пенополиуретан (пре-форма)

~50°С, выжигание орг.в-в Пропитка расплавом Ва-Сu-O-F-Ад

> ~950°С<Т<sub>р</sub>, охлаждение







Реальная структура твердого тела

Ba

### Центр коллективного пользования



## Создание новых материалов



## Основная литература

- 1. А.Вест. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988, т.1,2.
- Ю.Д.Третьяков, Х.Лепис. Химия и технология твердофазных материалов. М.: МГУ, 1985.
- В.И.Фистуль. Физика и химия твердого тела, т.1,2. М.: Металлургия, 1995.
- С.С.Горелик, М.Я.Дашевский. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия, 1988.
- В.И.Фистуль. Новые материалы. Состояние, проблемы, перспективы. М.: МИСИС, 1995.
- Ч.Н.Р.Рао, Дж.Гополакришнан. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск: Наука, 1990.
- Л. ван Флек. Теоретическое и прикладное материаловедение. М.: Атомиздат, 1975.
- О.Уайэтт, Д.Дью-Хьюз, Металлы. Керамики. Полимеры., М.: Атомиздат, 1979
- 9. У.Д.Кингери. Введение в керамику. М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1967, 494 с.

## Электронные источники

#### http://perst.isssph.kiae.ru/

(Перст – Перспективные Технологии)

http://www.rebco-effort.net/

(EFFORT)

http://www.materialstoday.com/home.htm

#### (Materials Today!)

http://elibrary.ru/defaultx.asp, http://lib.hsms.msu.ru/

(Электронная библиотека РФФИ и ФНМ)

http://www.superconductors.org/

(Популярные статьи по ВТСП)

goodilin@inorg.chem.msu.ru (PDF – файлы)



## Анкета

- 1. Что такое материал (общее определение)?
- Назовите химические соединения (1-2 формулы), являющиеся типичными представителями: наноматериалов, катализаторов, стекол, диэлектриков, полупроводников, сверхпроводников, супериоников, магнитных и биоматериалов.
- 3. Какие науки вносят наибольший вклад в изучение материалов?
- 4. Какие существуют методы физико-химического исследования материалов?



#### МГУ им.М.В.Ломоносова Формирование системы Факультет Наук о Материалах инновационного образования



## «Реальная структура твердого тела»

Лекция 2. Метод апроксимации Броуэра.

goodilin@inorg.chem.msu.ru fmg.inorg.chem.msu.ru 939-47-29



Реальная структура твердого тела

Москва 2006

# Классификация дефектов

1. Нульмерные (точечные) дефекты –

вакансии, межузельные атомы, примеси, центры окраски и пр.

2. Одномерные (линейные) дефекты –

цепочки точечных дефектов, дислокации

3. Двумерные (поверхностные) дефекты –

дефекты упаковки, границы блоков мозаики, границы зерен, двойников, межфазные границы, сама поверхность кристалла

4. Трехмерные (объемные) дефекты –

пустоты, включения второй фазы

(по Ван-Бюрену)

- Равновесные дефекты (термодинамика) – точечные (определенная концентрация и тип)

- Неравновесные дефекты («предыстория») –

дислокации (10-100)В), блоки мозаики, границы зерен

- Взаимодействие дефектов (дислокации и точечные дефекты)

- Собственные и несобственные дефекты





# Точечные дефекты

Рис.2. Схемы образования основных дефектов в твердом теле. (б.) точечные дефекты и их ассоциаты. 1-10 - точечные дефекты, 1', 1" – вакансии, 1 – дефект по Шоттки, 2 - собственный междоузельный атом, 3 - дефект по Френкелю, 4 - дефект замещения, 5 - дефект внедрения, 6 гетеровалентное замещение, 7 антиструктурные дефекты, 8, 9 - искажения решетки вокруг точечного дефекта, 10 - Fцентр, 11 – 14 – строение кластера Коха в вюстите Fe1-хО, 11 – О2- в узлах, 12 – Fe2+- в узлах, 13 – вакансии Fe2+-, 14 -Fe3+- в междоузлиях, 15 – 18 - ассоциаты точечных дефектов в UO2, 15 – O2- в узлах, 16 - смешенный избыточный О2- в междоузлиях (17), 18 - каскадообразное смещение кислорода из нормальных позиций



## Квазихимические приближения

Прописная буква – тип дефекта:

А, В, ... – атомы, V – вакансия (h – дырка, е – электрон).

Нижний индекс – в какой позиции находится дефект:

 $A_{\rm A}$  – атом в регулярном узле,  $A_{\rm B}$  – атом в «чужой» подрешетке,  $A_{\rm i}$  – атом в междоузлии,  $V_{\rm i}$  – свободное междоузлие.

Верхний индекс – (эффективный) заряд – заряд атомов или вакансий по отношению к нормальным составляющим решетки:

<sup>х</sup> – нейтральный, • - положительный, ' – отрицательный

(количество надстрочных индексов соответствует величине заряда)

Дефекты рассматриваются как квазичастицы, к которым применимы законы сохранения заряда, вещества и количества окружающих данную позицию «противо»узлов (образование вакансии катиона должно автоматически привести к эквивалентным изменениям в анионной подрешетке и наоборот).

Дефекты Шоттки – вакансии (в катионной и анионной подрешктке), дефекты Френкеля – переход атома в междоузлие, антиструктурные дефекты – обмен эквивалентного атомов/ионов между подрешетками.



| Обозначение*  | Дефект                             | Примечания  |
|---|------------------------------------|---|
| 0   | -                                  | Идеальный, неразупорядоченный кристалл  |
| AAX, XXX  | -                                  | Атомы в собственных познциях  |
| V <sub>A</sub> "<br>V <sub>A</sub> "<br>V <sub>X</sub> •      | ваканспп                           | Отрицательно заряженная вакансия в подрешетке<br>металла А<br>Трехкратно отрицательно заряженная вакансия в<br>подрешетке металла А<br>Положительно заряженная вакансия в подрешетке<br>неметалла Х |
| A.•<br>Xi   | атомы в междо-<br>узлых**          | Однократно положительно заряженный атом<br>металла А в междоуэлин<br>Однократно отрицательно заряженный атом<br>неметалла X в междоуэлин***   |
| $V_A + V_X$   | дефект Шоттки                      | стехнометрический понный кристалл парные<br>вакансни в металлической и неметаллической<br>подрешетках   |
| $\begin{array}{c} A_{i} + V_{A} \\ X_{i} + V_{x} \end{array}$ | дефект Френкеля<br>"анти-Френкель" | атом, смещенный из его положения в решетки в<br>междоузельную позицию, которая в бездефектном<br>состоянии незанята   |
| AB  | дефекты замещения                  | замещение близких по заряду и координационным<br>числам атомов примесными атомами   |
| $A_B + B_A$   | антиструктурные<br>дефекты         | обмен близкими по заряду и координационным<br>числам атомов между кристаллографически<br>близкими позициями   |
| h•  | дырочные носптели<br>заряда        | недостаток электронной плотности,<br>локализованный в решетке   |
| e   | электроны                          | избыток электронной плотности или «свободные»<br>электроны  |

Таблица 1. Примеры обозначений точечных дефектов (по системе Винке-Крегера)

\* - А. В - металлические подрешетки, Х - неметалл

\*\* - в междоузлиях атомы приобретают свойственный им заряд (в соответствии со своей типичной степенью окисления), вакансии катионов в решетке стехнометрического понного кристалла заряжены отрицательно, а анионов - положительно

\*\*\* - вероятность нахождения атомов металла в междоулнях, как правило, выше, чем для неметаллов, поскольку последние из-за дополнительного отрицательного заряда имеют значительно больший заряд и поэтому должны вызывать значительно большие докальные искажения кристаллической решетки



## Примеси

Поведение легирующей примеси определяется большим числом факторов:

- позиция, занимаемая атомом примеси
- степень ионизации примеси
- отклонение состава от стехнометрического
- взаимодействие примеси с дефектами и другими примесями

Общим правилом для большинства твердых тел (и не только полупроводников) является то, что примесные атомы занимают позиции, принадлежащие сходным основным атомам кристаллической решетки, т.е. металлические атомы занимают катионные узлы, а атомы кристаллов – анионные. Примесные атомы могут входить и в междоузлия кристаллической решетки, но лишь в том случае, если эти атомы невелики по размеру и их размещение в междоузлиях не сильно искажает решетку.

С какой целью предпринимают прием легирования (основные):

- для изменения уровня Ферми, создания разрешенных уровней в запрещенной зоне с целью изменения концентрации и типа посителей заряда
- для изменения подвижности, длины свободного пробега носителей заряда
- для изменения ширины запрещенной зоны
- для изменения предельной растворимости другой примеси
- для уменьшения межатомных расстояний с целью уменьшения микронапряжений в гетероэпитакснальных композициях, изменение КТР
- для изменения теплопроводности
- для изменения механических свойств
- для изменения температуры и характера полиморфных превращений
- изменения уровия понной проводимости



#### Таблица 2. Влияние дефектов на свойства материалов

| Дефект                                      | Влияние на свойства  |
|---|--|
| По Шоттки                                   | Ионная проводимость NaCl, повышение диффузии и<br>реакционной способности  |
| По Френкелю                                 | Суперионная проводимость AgCl, повышение диффузии и<br>реакционной способности   |
| Вакансии                                    | Суперионная проводимость ZrO <sub>2</sub> , BiMeVOx и др., увеличение<br>коэффициентов диффузии, повышение диффузии и<br>реакционной способности             |
| Дефекты замещения                           | Стопоры дислокаций, упрочнение материалов, модификация<br>свойств, изменение типа и уровня проводимости проводников  |
| Дефекты внедрения                           | изменение типа и уровня проводимости   |
| F-центры                                    | Изменение окраски, люмпнесценция, изменение типа и уровня<br>проводимости  |
| Антиструктурные<br>дефекты                  | Изменение сверхпроводящих свойств и термической<br>стабильности ВТСП, контроль магнитных свойств<br>феррошициелей  |
| Плоскости кристаллогра-<br>фического сдвига | Изменение механических свойств   |
| Дефекты упаковки                            | Изменение механических свойств   |
| Антифазные границы                          | повышение диффузии и реакционной способности   |
| Краевые дислокации                          | Изменение механических свойств (пластичности)  |
| Винтовые дислокации                         | Изменение механических свойств, увеличение скорости роста<br>кристаллов  |
| Двойники                                    | Изменение механических свойств, повышение диффузии и<br>реакционной способности, центры пиннинга ВТСП  |
| Флуктуации состава.                         | Центры плининга ВТСП, получение стекол марок викор и   |
| спинодальный распад                         | прекс  |
| спинодальный распад<br>Включения            | пирекс<br>Дисперсионное упрочнение (стопоры дислокаций), стопоры<br>стенок магнитных и сегиетоэлектрических доменов,<br>стеклокерамика, центры пиннинга ВТСП |



## Шпинель



Реальная структура твердого тела

8

# Хлорид натрия





13.3. Путь миграции кона Na+ в NaCl.



Рис. 13.4. Треугольное междоуэлие, через которос должен проходять перемецьзоцийся нон Na<sup>+</sup> в NaCl. г'-раднус вписанной окружности; окружности 1-3 наображают ноны Cl<sup>-</sup> с раднусом x<sup>2</sup>.

Рис. 13.2. Зависимость ионной проводимости NaCl OT температуры (cxema). Параллельные линии B примесной области соответствуют различной концентрации легирующих примесей.

-проводимость обусловлена наличием катионных вакансий, -гетеровалентное легирование (MnCl<sub>2</sub> и др.) увеличивает проводимость,

-σ=Aexp(-E/RT) (А зависит от частоты колебаний потенциально подвижных ионов, Е зависит от энергии активации миграции Na<sup>+</sup> ~ 0.65-0.85 зВ), -отсутствие «каналов» или «плоскостей» затрудняет

миграцию



Реальная структура твердого тела

9

## **AgCl** (механизм проводимости)



Рис. 13.6. Миграция межузельного иона Ag<sup>+</sup>: *а* — путем прямого перескока из одного междоузлия в другое (1) и с вытеснением регулярного иона в междоузлие (2); *б* — возможные направления межузельной миграции иона Ag<sup>+</sup> в AgCl.

Доминирующий тип дефектов – дефекты Френкеля (подвижные междоузельные ионы Ag<sup>+</sup>, связанные с катионными вакансиями).



Реальная структура твердого тела







Реальная структура твердого тела

11

# Энтропия



**Термодинамическая вероятность** *W* состояния системы – это **число способов**, которыми может быть реализовано данное состояние макроскопической системы, или число **микросостояний**, осуществляющих данное макросостояние (*W* >> 1).

Энтропия - мера статистического беспорядка в замкнутой термодинамической системе.

Все самопроизвольно протекающие процессы в замкнутой системе, приближающие систему к состоянию равновесия и сопровождающиеся ростом энтропии, направлены в сторону увеличения вероятности состояния (Больцман).



# Законы Мерфи

Следствия II з.т.: «чудес не бывает» «законы Мерфи»

Закон Мэрфи

Если какая-нибудь неприятность может произойти, она случается

Следствия:

1. Из всех неприятностей произойдет именно та, ущерб от которой больше;

2. Предоставленные сами себе, события имеют тенденцию развиваться от плохого к худшему;

3. Если эксперимент удался, что-то здесь не так (первый закон Финэйгла)

вероятность удачи < суммы вероятности неудач



## Вычисление энтропии

**S=***k***ln***W,* где *k*=1,38⋅10<sup>-23</sup>Дж/К (постоянная Больцмана)

1 моль газа, число N способов размещения молекулы по двум половинкам сосуда (микросостояний):  $N = 2^{N}$ А,



 $1/N \rightarrow 0$  – молекулы только в одной половинке сосуда (одно из микросостояний).

Наибольшее число микросостояний - молекулы равномерно распределены по всему объему.



# Дефектность



$$S = k \ln W$$

Идеальных кристаллов не существует. "Кристаллы как люди: именно несовершенства делают их интересными" (Colin Humphreys). Большинство свойств материалов определяются дефектами (частоискусственно введенными: полупроводники, суперионные проводники, ВТСП).
# Концентрация дефектов

Энтропия идеального кристалла в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения к абсолютному нулю температуры. Для реального кристалла при отличных от 0К температурах происходит образование равновесных дефектов. Это термодинамически выгодный процесс, поскольку образование большинства дефектов невыгодно лишь энергетически, однако может быть из-за возрастания энтропии

$$\begin{split} G &= G^{\circ} + n \cdot \Delta g - T \cdot \Delta S_{c} \qquad \Delta S_{c} = k \cdot \ln \Omega \\ regerent G^{\circ} - 3 + epring Fubber and the product and the produc$$



## Квазихимические уравнения

закон сохранения массы,

- закон сохранения (эффективного) заряда,
- \* фиксированное соотношение между числом различных узлов решетки.



Образование дефектов по Шоттки в кристалле NaCl:

0 (стехнометрический кристалл) = Na (поверхность) +  $\frac{1}{2}$  Cl<sub>2</sub> (адс.) + V<sub>Na</sub> + V<sub>Cl</sub>,

а при поглощении кристаллами NaCl натрия образуются F-центры:

 $0 + Na(\pi ap) = Na_{Na}^{x} + V_{Cl}^{\bullet} + e^{*} = Na_{Na}^{x} + [V_{Cl}^{\bullet} + e^{*}].$ 

Вакансии катионов в нормальных узлах заряжены отрицательно, а анионов – положительно (а не наоборот, как это можно ожидать для свободных катионов и анионов), поскольку именно такой избыток «противозаряда» навязывается вакансиям окружающими противопонами. В случае образования F-центра должен возникнуть дополнительный электрон, поскольку для соблюдения закона сохранения массы натрий, находившийся в левой части уравнения в виде атомов (пара), встраивается в решетку в правой части в виде узлов натрия. Узлы решетки не заряжены, поскольку являются регулярными узлами для решетки данного пипа и поэтому *относительно них* Na<sub>Na</sub><sup>x</sup>, естественно, нейтрален (не надо путать это с тем, что пон натрия остается ионом в своей кристаллографической позиции и поэтому *относительно атома натрия* заряжен, конечно, положительно). Далее, закон сохранения стехнометрии (баланса узлов) приводит к возникновению в «подрешетке противононов» вакансии хлора в соотношении Na:Cl = 1:1 (кристалл поглощал только натрий, но не хлор). Вакансии хлора заряжаются, и поэтому уже в соответствии с законом сохранения заряда возникает электрон, который, однако, притятивается противоположно заряженной вакансией хлора и образует с ней ассоциат (пару «вакансия-электрон»).



В хлориде серебра преобладают дефекты по Френкелю, причем именно серебро (катион) переходит в междоузлия, поскольку оно обладает значительно меньшим радиусом, чем анион Cl с избыточным электроном на внешней оболочке, увеличивающим радиус такой частицы:

 $O = Ag_i^{\bullet} + V_{Ag}$ .

В междоузлии серебру нет необходимости заряжаться так, как навязывает ему окружение, тем более, что последнее суммарно нейтрально (баланс положительно и отрицательно заряженных узлов вокруг междоузельного серебра соблюден), поэтому Ag<sub>i</sub> заряжается естественным для серебра образом, Ag<sub>i</sub>• (вакансия серебра заряжена отрицательно и компенсирует заряд междоузельного серебра). В подиде серебра, где радиус аниона еще больше, серебро в еще большей степени переходит в междоузлия, подрешетка серебра при определенных условиях становится «квазижидкой» (разупорядоченной) и возникает суперионная проводимость.

Литий практически всегда, в силу своего малого ионного радиуса и небольшого заряда, занимает междоузельные позиции и прочие «пустоты структуры», например:

 $Li = Li_i^{\bullet} + e^{\bullet}$ 

 $(\rightarrow CoO_2),$ 

что обуславливает, в частности, смешанную электрон-понную проводимость кобальнита лигия переменного состава Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> за счет перемещения понов лигия между слоями октаэдров CoO<sub>6</sub> и электронов - в противоположном направлении - в слоях CoO<sub>2</sub>, в силу легкого изменения степени окисления кобальта Co<sup>3+</sup> / Co<sup>4+</sup>.



Очевидно, что анионы тоже могут занимать междоузлия, если они обладают достаточно малым по отношению к составляющим решетку капионам понным радиусом. Например, это происходит при гетеровалентном легировании фторида кальция фторидом лантана:

 $\begin{array}{rll} LaF_{3} & = & La_{Ca}{}^{x}+2 \; F_{F}{}^{x}+F_{i}{}^{x}=La_{Ca}{}^{\bullet}+2F_{F}{}^{x}+F_{i}{}^{'} \\ (+CaF_{2}) \end{array}$ 

Обратите внимание, что в приведенном уравнении количество узлов кальция, занятых лантаном, в два раза больше, чем количество узлов фтора, занятых фтором, как и должно быть во фториде кальция. Третий атом фтора (их, очевидно, три в формуле фторида кальция) будет «лишним», однако тоже должен каким-то образом учитываться в силу закона сохранения массы. Он займет свободное междоуздие и зарядится отрицательно, в то время как трехвалентный лантан в позиции двухвалентного кальция зарядится и будет нести эффективный (или формальный) заряд +1, поскольку не способен изменить свою степень окисления и тем самым «подстроиться» под степень окисления, которой должен был бы обладать элемент в таком геометрическом окружении из понов фтора (в таком узле). В результате в уравнении достигается баланс заряда и оно становится полностью уравненным. Уравнение предсказывает понную проводимость такого легированного кристалла по фтору и практика подтверждает, что легированный фторидом лантана флюорит – фторпроводящий твердый электролит.



# Вариативность

В реальных системах существует равновесие большого числа различных дефектов. В качестве примера совершенно эквивалентных и правильных с формальной точки зрения уравнений можно привести процессы легирования оксида алюминия оксидом магния:

2 MgO = 2 Mg<sub>Al</sub>' + 2 O<sub>0</sub><sup>x</sup> + V<sub>0</sub><sup>••</sup> (вакансия появляется, чтобы соблюсти соотношение узлов алюминия и кислорода в матрице оксида алюминия),

3 MgO = 3 Mg<sub>i</sub><sup>••</sup> + 3 O<sub>0</sub><sup>×</sup> + 2V<sub>Al</sub><sup>••</sup> (весь магний занимает междоузлия, появляются отрицательно заряженные вакансии алюминия),

3 MgO = 2 Mg<sub>Al</sub>' + Mg<sub>i</sub><sup>••</sup> + 3 O<sub>O</sub><sup>×</sup> («самокомпенсация» заряда за счет смешанного процесса замещения алюминия на магний и вхождения магния в междоузлия).

Очевидно, что в зависимости от того, какой процесс при данных условиях действительно имеет место, возникают совершенно различные по типу и заряду дефекты, поэтому и свойства такого легированного оксида алюминия будут абсолютно различны.



# Стратегия

Чтобы определить концентрацию дефектов, необходимо «сконструпровать», а одновременно решить ряд уравнений, описывающих процессы затем дефектообразования. К счастью, количество дефектов, которые необходимо и достаточно включить для адекватного описания системы, обычно невелико. Преобладающие по концентрации дефекты всегда важны, хотя и дефекты, присутствующие в минорных концентрациях, также могут в ряде специфических случаев оказать существенное влияние. Наиболее часто интерес представляет предсказание изменений концентраций доминирующих типов дефектов - C температурой, изменением концентрации легирующих добавок, активности компонентов в газовой фазе.



# Правила

Система уравнений, которая должна это учитывать, соответственно, включает:

- \* домпнирующие собственные дефекты (по Шоттки или по Френкелю),
- \* собственные электронные дефекты и собственное электронное разупорядочение,
- \* реакции окисления и восстановления,
- \* влияние введенных примесей.
- Для завершения описания требуется также дополнительное
- уравнение электронейтральности, включающее все дефекты, несущие заряд, с учетом кратности их заряда и концентрации.

Нейтральные дефекты не включаются в баланс электронейтральности, однако их концентрация, тем не менее, может в той или иной степени учитываться, если, например, она изменяется с температурой, концентрацией компонентов твердого раствора путем собственной понизации или ассоциации с заряженными дефектами.





Для дальнейшего упрощения задачи применяют метод аппроксимации Броуэра, в котором приняты дополнительные ограничения, которые, тем не менее, практически всегда позволяют сделать необходимые качественные и полуколичественные выводы:

\* в том или ином диапазоне условий существует только по одному типу положительно и отрицательно заряженных дефектов, которые, соответственно, считаются доминирующими по концентрации по сравнению с другими дефектами того же знака.

В реальности это предложение является физически вполне обоснованным, так как связано с сильной (экспоненциальной) зависимостью концентраций дефектов от температуры и энергий акциваций процесса дефектообразования. Диаграммы Броуэра (или диаграммы Крегера-Винка) – удобный путь представления тех изменений концентраций дефектов (обычно при постоянной температуре), которые происходят с изменением акцивности компонентов в твердой фазе, в частности, при установлении равновесия с газовой фазой с различным парциальным давлением летучего компонента (кислорода для оксидов и т.д.).

Концентрация точечных дефектов в кристалле определяется температурой и энергией образования. Доминирующими являются те дефекты, образование которых сопряжено с наименьшими затратами энергии!

В стехнометрических бинарных кристаллах всегда доминирует не один, а минимум два сорта дефектов.

Q.

В нестехнометрических кристаллах обычно доминирует только один сорт атомных дефектов.

# Реакция с газовой фазой

В бинарном кристалле МХ, поглощающем избыток компонента Х из газовой фазы. возникают дефекты типа внедренных атомов

 $1/2\mathrm{X}_2 \leftrightarrow \mathrm{X}_{i}$ 

или вакансии в М-подрешетке.

 $1/2X_2 \leftrightarrow X_X + V_M$ 

Если кристалл МХ поглощает из газовой фазы избыток компонента М, то

 $M_{\text{нар}} \leftrightarrow M_i$  или  $M_{\text{нар}} \leftrightarrow M_M + V_X$ 

Если бинарный кристалл МХ, теряя часть компонента Х, сохраняет однофазную структуру, то возникают дефекты в соответствии со сложными уравнениями.

 $\begin{array}{l} X_X \leftrightarrow 1/2X_2 + V_X \\ X_X \leftrightarrow 1/2X_2 + M_i \end{array}$ 

Соответственно для потери М:

 $M_M \leftrightarrow M_{\text{hap}} + V_M$  $M_M \leftrightarrow M_{\text{hap}} + X_i$ 

При отклонении состава кристалла от стехнометрического наблюдается увеличение элеткропроводности. Следовательно, дефекты нестехнометрии являются источниками свободных или слабо связанных <u>носителей заряда.</u>

$$Zn_{Zn}^{x} + O_{o}^{x} \leftrightarrow 1/2O_{2} + Zn_{i}^{x} \leftrightarrow 1/2O_{2} + Zn_{i}^{\bullet\bullet} + 2e'$$



#### Бинарный кристалл

Напишем квазнхнмнческие уравнення равновесий BCCX мыслимых реакций разупорядочения в бинарном кристалле МХ (система уравнений для полного описания поведения кристалла).

- 1) Тепловое равновесие по Шоттки:  $0 \leftrightarrow V_M^X + V_X^X$  $K_8 = [V_M^X] [V_X^X]$ (1)по Френкелю:
  - $0 \leftrightarrow M_i^X + V_M^X$  $K_F = [M_t^X] [V_M^X]$ (2)

Равновесие распределения твердое тело – газ

- $K_{MX} = P_{MX}$  $MX_{KD} \leftrightarrow MX_{HDD}$ (3) $MX_{KP} \leftrightarrow M_{\Gamma} + X_{\Gamma} \qquad 1/2X_2 \leftrightarrow X_X^{-X} + V_M^{-X}, \qquad K_P = P_M P_X$ (4)
- $M_{\Gamma} \leftrightarrow V_X^X$   $O \leftrightarrow 1/2X_2 + V_X^X$   $Kv_X = \frac{[V_X^X]}{P_M}$ (5)
- $X_{\Gamma} \leftrightarrow V_M^X$   $O \leftrightarrow 1/2X_2 + M_i^X$   $Kv_x = [V_M^X]$ (6)

3) Равновесне дефектов в решетке (термическая понизация)

$$V_M{}^X \leftrightarrow V_M{}' + h^*$$
 $K v_{M'} = \frac{[V'_M]p}{[V_M{}^X]}$ 
(7)

$$V_X^X \leftrightarrow V_X^{\bullet} + e^{\prime}$$
  
 $K_{V_X^X = \frac{[V_X] \cdot n}{[V_X^X]}$ 
(8)

$$V_X^* \leftrightarrow V_X^* + e^{i}$$

$$K V_X^* = \frac{V_X^*}{[V_X^*]}$$
(8)

$$M_i^X \leftrightarrow M_i^* + e^i$$
  
 $KM_i^* = \underline{[M_i^*] \cdot n}$ 
 $[M_i^X]$ 
(9)

$$M_i^X \leftrightarrow M_i^* + e'$$
  $KM_i^* = \underline{[M_i^*] \cdot n}$  (9)

$$M_*^X \leftrightarrow M_*^* + e^i$$
  $K_{M_*}^{**} = [M_*^*] \cdot n$  (9)

$$[\nabla_X^A]$$

$$K_M^A \mapsto M^A + a' \qquad K_M^A = [M^A]_{AB} \qquad (9)$$

$$M_i^X \leftrightarrow M_i^* + e^i$$
  $K_{M_i^*} = [M_i^*] \cdot \underline{n}$  (9)

$$f_{x}^{x} \leftrightarrow M_{t}^{*} + e'$$
  $K_{M_{t}^{*}} = [M_{t}^{*}] \cdot n$  (9)

$$[V_X^X]$$

$$M_i^X \leftrightarrow M_i^* + e^i$$
  $K_{M_i}^* = [M_i^*] \cdot n$  (9)

$$K \leftrightarrow M_i^* + e'$$
 $K M_i^* = [M_i^*] \cdot n$ 
(5)

$$^{X} \leftrightarrow M_{i}^{*} + e'$$
 $K_{M_{i}}^{*} = [M_{i}^{*}] \cdot n$ 

$$\begin{bmatrix} V_X^X \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} V_X^X \end{bmatrix}$$

$$K v_{M'} = \frac{[V'_{M}]p}{[V_{M}^{X}]}$$

Ki=n•p

(10)



 $0 \leftrightarrow e' + h'$ 

Собственное электронное разупорядочение

### Комбинированные константы

Комбинируя (1), (7) и (8), получим

 $O \leftrightarrow V_{M}' + V_{X} \bullet \qquad \qquad K_{S}' = [V_{M}'] [V_{X} \bullet] \qquad (11)$ 

для гомогенного процесса разупорядочення по Шоттки, сопровождающегося возникновением заряженных дефектов.

Аналогично для разупорядочения по Френкелю:

 $O \leftrightarrow M_{i} + V_{M}' \qquad \qquad K_{F}' = [M_{i}] [V_{M}'] \qquad (12)$ 

Рассмотренные уравнения характеризуют процессы, приводящие к образованию восьми видов дефектов:  $V_M{}^X$ ,  $V_X{}^X$ ,  $M_i{}^X$ ,  $V_M{}'$ ,  $V_X{}^*$ ,  $M_i{}^*$ , e', h', причем 5 из них имеют заряд, а 3 нейтральны.



#### Баланс зарядов

На основании принципа электронейтральности кристалла необходимо, чтобы число отрицательных зарядов было равно числу положительных зарядов. Руководствужсь этим принципом, получим:

1) при разупорядочении по Шоттки

$$[V_X^*] + p = [V_M'] + e'$$
(13)

2) при разупорядочении по Френкелю

$$[M_i] + p = [V_M] + e^i$$
(14)

Если происходит двукратная понизация дефектов, то система должна быть дополнена следующими уравнениями:

$$V_M' \leftrightarrow V_M'' + h^*$$
  $K V_{M''} = \frac{[V_M'']p}{[V_M']}$  (15)

$$V_X \leftrightarrow V_X^{\bullet \bullet} + e'$$
  
 $K V_Z^{\bullet \bullet} = \frac{[V_X^{\bullet}]_{T}}{[V_X^{\bullet}]}$ 
(16)

$$M_i^{\bullet} \leftrightarrow M_i^{\bullet\bullet} + e'$$
  
 $K_{M_i}^{\bullet\bullet} = \frac{[M_i^{\bullet\bullet}] \bullet n}{[M_i^{\bullet}]}$ 
(17)

$$O \leftrightarrow V_M'' + V_X^{\bullet}$$
  $K_{3''} = [V_M''] [V_X^{\bullet}]$  (18)

$$O \leftrightarrow M_i^{\bullet\bullet} + V_M^{\prime\prime} \qquad K_{F'}^{\bullet\bullet} = [M_i^{\bullet\bullet}] [V_M^{\prime\prime}]$$
 (19)

При этом усложняется уравнение условия электронейтральности

1) при разупорядочении по Шоттки

$$[V_X^{\bullet}] + 2[V_X^{\bullet\bullet}] + p = [V_M'] + 2[V_M''] + n$$
 (20)

2) при разупорядочении по Френкелю

$$[M_i^*] + 2[M_i^{**}] + p = [V_M'] + 2[V_M''] + n$$
 (21)

Комбинируя все рассмотренные нами уравнения, мы можем получить выражение для концентрации вех видов дефектов как функции давления пара любого из двух компонентов кристалла.



## Алгоритм записи

Тип кристалла: **МХ**, **МО**, **МО**<sub>2</sub>, **М**<sub>2</sub>**О и пр**. Соотношение констант:  $K_i$ ,  $K_s$ ,  $K_F$ ,  $K_s$ ',  $K_F$ ' и др.

Участок: I, II, III, IV, V и др.

Парциальное давление: низкое, среднее, высокое, ... Квазихимическое уравнение: взаимодействие с газовой фазой Доминирующий тип дефекта: n, p, V<sub>x</sub>, V<sub>M</sub>, M<sub>i</sub>, V<sub>x</sub><sup>\*</sup>, V<sub>M</sub><sup>'</sup>, M<sub>i</sub><sup>\*</sup>, ... Уравнение электронейтральности: упрощение с учетом дом-го типа дефектов

----- Упрощенные уравнения концентраций дефектов для данного участка -----

i- дефект: указание типа дефектов

i-тангенс угла наклона: с учетом «+» или «-», в логарифмических координатах

Выводы о типах носителей заряда в зависимости от внешних условий



# Кристалл MgO

Рассмотрим бинарный кристалл MgO, находящийся в равновесии с газовой фазой, в которой при T-const изменяется парциальное давление кислорода. Уравнение, описывающее образование доминирующих атомных дефектов (в данном случае, <u>по Шоттке</u>):

 $0 = V_{Mg^x} + V_{(1^x)} [V_{Mg^x}] [V_{(1^x]}] = K_s$ 

<u>Автоионизация</u>:  $0 = e^{i} + h^{\bullet}$ ,  $n^{*}p = K_{i}$ ,

Ионизация образовавшихся дефектов:

$$\begin{split} &V_{Mg}{}^x - V_{Mg}{}^{,*} + 2 h^{*}, \ [V_{Mg}{}^{,*}]^{*} p^{2*} [V_{Mg}{}^x]^{\cdot 1} - K_a \\ &V_{O}{}^x = V_{O}{}^{,*} + 2 e^{,} \ [V_{O}{}^{,*}]^{*} n^{2*} [V_{O}{}^x]^{\cdot 1} = K_b, \end{split}$$

где n, p – концентрации электронов и дырок, соответственно, s, a, b, i - константы равновесия процессов разупорядочения по Шоттки, по акцепторному, донорному типам и собственного электронного разупорядочения, n = [e'], p = [h\*].



### Взаимодействие с газовой фазой

<u>Электронейтральность</u> и баланс узлов:

 $n + 2 [V_{Mg}] = p + 2 [V_0].$ 

Коэффициенты «2» появляются потому, что для компенсации одного двухзарядного дефекта необходима в два раза большая концентрации противоположно заряженного дефекта.

Наконец, необходимо уравнение, которое описывало бы <u>равновесие с газовой фазой</u>. При этом при различных парциальных давлениях кислорода могут происходит различные процессы. Так, в области высоких pO<sub>2</sub> происходит насыщение кристалла кислородом, его встраивание в решетку с образованием дефектов по Шоттки (в данном конкретном случае) и изменение стехиометрии в сторону увеличения кислородного индекса MgO<sub>1+x</sub>, x>0:

 $V_2 O_2 = O_0^x + V_{Mg}^x = O_0^x + V_{Mg}^{,*} + 2h^{,*}$ 

 $[O_0^x][V_{Mg}^x]/pO_2^{1/2} = [V_{Mg}^x]/pO_2^{1/2} = K_{x2v}$  ( $[O_0^x] = 1$  по своему физическому смыслу).

В области низких парциальных давлений кислорода должна наблюдаться потеря кристаллом кислорода, его уход из решетки с образованием вакансий и изменение стехнометрии в сторону уменьшения кислородного индекса MgO<sub>1+x</sub>, x<0:

 $O_0^x = \frac{1}{2}O_2 + V_0^x = \frac{1}{2}O_2 + V_0^{\bullet \bullet} + 2e^{\bullet},$ 

можно сразу записать константу для этого комбинированного процесса K<sub>R</sub> = n<sup>2</sup> [V<sub>0</sub><sup>••</sup>]pO<sub>2</sub><sup>1/2</sup>.



#### Электронейтральность



рассматриваемого случая возможны Для четыре варнанта аппроксимации по Броуру: в  $2[V_0^{-1}], 2[V_{M_2}^{+*}] = p, [V_0^{-1}] = [V_{M_2}^{+*}], n = p.$  He электроны, ни дырки для чистого MgO не могут являться преобладающимы натами дефектов в области кобытивля» температур, так как К<sub>4</sub> << К<sub>6</sub> (преобладает разупорядочение по Шотноз), поэтому заранее понятно, что в результате аппрокенмации должны возникнуть лишь три различных участка при диалазона ланейного изменения концентраций дефектов, описывающих реальную гладкура кривую изменения концентраций дефектов с рО<sub>2</sub>. Очевидно, что «упрощенное» условне электронейтральности в = 2[Vo<sup>\*\*</sup>] верно для низких парциальных давлений высоких KACHODOHS. цри  $pO_2$ концентрация электронов будет подавлена (n\*p = K<sub>i</sub>), то есть  $2[V_{M_2}^{**}] = p$ , a равенство  $[V_0^{**}] = [V_{M_2}^{**}]$  будет наблюдаться для среднего участка.



## Средний участок



Рассмотрим ເມສາເສກລ средний **участок** днаграммы - участок вблизи стехнометрического кристалла. Условне [Vo<sup>\*\*</sup>] = [V<sub>M2</sub><sup>\*\*</sup>] сразу позволяет нанисањ, что  $[V_0^{**}] = [V_{Ms}^{**}] = K_s^{10}$ , в результате чего автоманически возникают «OTSERIE» (горазонтальные линии) [Vo\*) [Vme``] const. расположенные выше точки, соответствующей Ка<sup>101</sup> (K<sub>1</sub><sup>1,5</sup> <<< К<sub>4</sub> в соответствии с исходными условиями). C учетом этото можно легко показањ, что  $n^2 = K_{\rm E}$  $[V_0^{**}]$   $^1pO_0^{-1/2} = K_2K_8$   $^{1/2}$   $pO_0^{-1/2}$ , to ecte lg n = lg(K\_8^{-1/2}) К<sub>а</sub><sup>(1)</sup>] 54 lg рО<sub>2</sub> и в логарифиненских координатах угол наклона соответствующей кривой будет -1/4. В соответствии с тем, что п\*р = К<sub>в</sub> соответствующий угол наютона для величины р равен +1/4.

| n: | - | ¹∕2             |
|----|---|-----------------|
| p: | + | <sup>1</sup> /2 |

Q.

Реальная структура твердого тела

33

#### Восстановительная атмосфера



В восстановительной атмосфере  $n = 2|V_0^{**}| =$  $(2K_2)^{1/3}pO_2^{1/6}$ , notiony Ħ графиях номенения величины в. и [Vo"] имеют углы наклона +1/6, смещаясь друг относительно друга на величину [22. Естественно, для зависимостей величин р и [VMz<sup>10</sup>] гангенсы V1010 REFLICINE бүдүг ាណាណ τοго πρεбуст противоноложным знаком. KaK существование констант равновесия К, и К, и, COOTRETCIRENHO, обратно пропорциональных зависимостей [Vo\*\*] ~ 1 / [V<sub>M6</sub>\*\*] и и ~ 1 / р. соответственно.

$$\begin{array}{cccc} n: & - \ 1/3 \\ [V_{O}^{**}]: & - \ 1/3 \\ [V_{Mg}^{''}]: & + \ 1/3 \\ p: & + \ 1/3 \end{array}$$

Q

Реальная структура твердого тела

**34** 

## Окислительная атмосфера



При существенном увеличений рО<sub>2</sub> имеем 2  $[V_{M_3}]^*$  = p = 2<sup>-10</sup> K<sub>3</sub><sup>12</sup> K<sub>8</sub><sup>-10</sup> K<sub>8</sub><sup>10</sup> рО<sub>2</sub><sup>16</sup>, то есть углы наклона для графиков велениц р и [V<sub>M3</sub><sup>10</sup>] становянся равными 11/6, а для л и [V<sub>0</sub><sup>20</sup>], соответственно, -1/6. Эти равненьюсти отражают симметрию графика относительно «стехнометрического кристалла», а также горизонтальных линий K<sub>8</sub><sup>10</sup> н K<sub>3</sub><sup>10</sup>.

n: - 1/3  

$$[V_0^{**}]$$
: - 1/3  
 $[V_{Mg}^{"}]$ : + 1/3  
p: + 1/3

Для каждого дефекта ломаные линин изменения концентраций не должны иметь разрывов н пересекаются с «комплиментарными» линиями в точках, которые задаются соответствующими константами К., К., К. и пр.

### Бинарный кристалл. Шоттки.

Рассмотрим бинарный кристалл МХ, находящийся в равновесии с газовой фазой, в которой при постоянной температуре мы можем задавать любое значение P<sub>X</sub>, (как наиболее летучего компонента). Введем допущение, что в кристалле доминирует разупорядочение по Шоттки. Запишем уравнение, описывающие процессы, происходящие в кристалле:

1) Собственное разупорядочение

$$O \leftrightarrow V_M^X + V_X^X$$
  $K_S = [V_M^X] [V_X^X]$  (1)

Собственное электронное разупорядочение

 $O \leftrightarrow e' + h^*$   $K_i = n \cdot p$  (2)

3) Однократная понизация дефектов

$$V_M^X \leftrightarrow V_M' + h$$
  $K_{4} = \frac{[V_M']p}{[V_M]^2}$  (3)

$$V_X^X \leftrightarrow V_X^* + e$$
  $K_b = \frac{[V_X^*]_{\mu}}{[V_X^X]}$  (4)

$$O \leftrightarrow V_M' + V_X'$$
  $K_S' = [V_M'] [V_X']$  (5)

Константы, записанных нами реакций взаимосвязаны:

$$K_{a} \cdot K_{b} = \frac{[V_{M}]p}{[V_{M}^{X}]} \cdot \frac{[V_{X}]n}{[V_{X}^{X}]} = \frac{K_{5}'K_{i}}{K_{5}}$$

 $\mathbf{Ka} \cdot \mathbf{K}_{b} \cdot \mathbf{K}_{S} = \mathbf{K}_{S}' \cdot \mathbf{K}_{i}$  – Уравнение соотношения между константами 4) Разупорядочение за счет нестехнометрии

$$1/2X_2 \leftrightarrow X_x^X + V_M^X$$
  $\frac{[V_M^X][X_X^X]}{P_{X_2}^{1/2}} = \frac{V_M^X}{P_{X_2}^{1/2}} = K_{X_2}$  (6)

 Уравнение электронейтральности [V<sub>M</sub>] + n = p + [V<sub>X</sub><sup>4</sup>]



(7)

## Соотношение констант

Рассмотрим следующий частный случай: константа собственного электронного разупорядочения по Шоттки: K<sub>i</sub> > K<sub>S</sub>' >> K<sub>S</sub>

Построим изотермическую диаграмму, на которой будут представлены зависимости концентрации различных дефектов от парциального давления летучего компонента в газовой фазе.

Наиболее простой вид диаграмма будет иметь в логарифмических координатах:

 $\lim_{n \to \infty} [i] = f \ln P_{X_1}^{1/2}, [i] - концентрация i-го дефекта$ 

Чтобы построить такую днаграмму, введем следующее допущение:

Уравнение электронейтральности определяется только доминирующими дефектами.



# **Низкие рX**<sub>2</sub> (участок 1)

При низких значениях Р<sub>х,</sub> учитывая уравнение

$$\mathrm{X_x}^{\mathrm{X}} \leftrightarrow 1/2\mathrm{X_2} + \mathrm{V_X}^{\mathrm{X}} \leftrightarrow 1/2\mathrm{X_2} + \mathrm{V_X}^{\star} + e'$$

домнипрующими дефектами являются вакансни в подрешетке неметалла и электроны, и уравнение электронейтральности:

$$n \!=\! [V_X^{\bullet}]$$

Отметим, что поскольку мы решаем частный случай K<sub>i</sub> > K<sub>8</sub>' >>> K<sub>8</sub>, то

$$\frac{p \ge [V_M']}{T.\kappa K_i \ge K_S'}$$
  
n • p > [V\_X •][V\_M']  
p > [V\_M']

Упростим рассмотренные ранее уравнения:

(6) 
$$[V_M^X] = K_{X,Y} \cdot P_{X_2}^{1/2}$$
 (8)

(1) 
$$[V_X^X] = \frac{K_S}{[V_M^X]} = \frac{K_S}{K_{x,y}} \cdot P_{X_2}^{-1/2}$$
 (9)

Таким образом,

$$\begin{split} \underline{\ln} \left[ \nabla_M ^X \right] &\sim +1 \ \ln \ P_{X_2}^{-1/2} \\ \underline{\ln} \left[ \nabla_X ^X \right] &\sim -1 \ \ln \ P_{X_2}^{-1/2} \end{split}$$

Т.к. вывод этих зависимостей не связан со сделанными нами допущениями, то они верны для всех значений P<sub>x</sub>, !

Таким образом,  $[V_M^X]$  увеличивается с ростом  $P_{X_2}$  с наклоном +1 в выбранных нами координатах.

 $\underline{\ln}[i] - \ln P_{X_2}^{1/2}$ , а  $[\nabla_X^X]$  уменьшается с ростом  $P_{X_2}$  с наклоном – 1.

#### Аппроксимация

Упрощаем следующие уравнения: (с учетом уравнения электронейтральности)

(4): 
$$\mathbf{n} = [\nabla_{\mathbf{X}}^{\star}] = (\mathbf{K}_{b} [\nabla_{\mathbf{X}}^{\mathbf{X}}])^{1/2} = \left(\frac{\mathbf{K}_{b} K_{s}}{K_{s} \nu}\right)^{1/2} \cdot \mathbf{P}_{\mathbf{X}_{2}}^{-1/4}$$

Таким образом,

$$\ln n = \ln [V_X^*] \sim -\frac{1}{2} \ln P_{X_2}^{1/2}$$

т.е. при низких значениях P<sub>X2</sub> концентрации вакансий в подрешетке неметалла и электронов уменьшаются с увеличением P<sub>X2</sub> (наклон = - ½)

(2) 
$$\mathbf{p} = \frac{\mathbf{K}_i}{n} = \mathbf{K}_i \left(\frac{K_{X,Y}}{\mathbf{K}_b K_S}\right)^{1/2} \cdot \mathbf{P}_{\mathbf{X}_2}^{1/4}$$

Таким образом,

(5) 
$$\frac{\ln \mathbf{p} \sim \frac{1}{2} \ln \mathbf{P}_{\mathbf{X}_{2}}^{1/2}}{\left[\mathbf{V}_{\mathbf{M}}'\right] = \frac{\mathbf{K}_{\mathbf{S}}'}{\left[\mathbf{V}_{\mathbf{X}}'\right]} = \mathbf{K}_{\mathbf{S}}' \left(\frac{\mathcal{K}_{\mathbf{X}_{2} \mathcal{Y}}}{\mathbf{K}_{\mathbf{b}} \mathcal{K}_{\mathbf{S}}}\right)^{1/2} \cdot \mathbf{P}_{\mathbf{X}_{2}}^{-1/4}$$

Такны образом,

$$\underline{\ln} \left[ V_{M} \right] \sim \frac{1}{2} \ln P_{X_{2}}^{1/2}$$

То есть концентрации дырок и вакансий в металлической подрешетке увеличиваются с ростом P<sub>X</sub>, (утлы наклона = ½).

# **Средние рХ**<sub>2</sub> (участок 2)

При определенном значении P<sub>X2</sub> концентрации дырок и [V<sub>X</sub><sup>\*</sup>] сравняются, тогда доминирующими (+) дефектами станут дырки и уравнение электронейтральности упростится до

n = p

Таким образом, в определенном интервале  $P_{x_i}$  (выше (•) «а») концентрации электронов и дырок будут одинаковы  $\mathbf{n} = \mathbf{K}_i^{1/2}$ : (2)  $\mathbf{n} = \mathbf{p} = \mathbf{K}_i^{1/2}$ 

Рассчитаем концентрации других дефектов:

(4) 
$$[V_X \cdot] = \frac{K_b}{n} [V_X^T] = \frac{K_b}{K_i^{1/2}} \cdot \frac{K_S}{K_{X_i Y}} \cdot \mathbf{P}_{X_i}^{-1/2}$$
  
(4)  $[V_X \cdot] = \frac{K_b}{n} [V_X^T] = \frac{K_b}{K_i^{1/2}} \cdot \mathbf{P}_{X_i}^{-1/2}$ 

Таким образом,

(5) 
$$\left[ V_{\mathbf{X}}^{\star} \right] \sim -1 \ln P_{\mathbf{X}_{2}}^{1/2} \left[ V_{\mathbf{M}}^{\star} \right] = \frac{K_{s}^{\star}}{\left[ V_{x}^{\star} \right]} = \frac{K_{s}^{\star} K_{x_{2}} K_{t}^{1/2}}{K_{b} K_{s}} \star P_{\mathbf{X}_{2}}^{1/2}$$

Таким образом,

$$\underline{\ln} \left[ \mathrm{V}_{M}' \right] \sim \pm 1 \ \ln \ P_{X_3}^{-1/2}$$



# **Высокие рX**<sub>2</sub> (участок 3)

При опредеденном  $P_{X_2}^{1/2}$  (в (•) "b") концентрация электронов сравняется с концентрацией  $V_M'$ , тогда уравнение электронейтральности:

$$\mathbf{p}=[\mathbf{V}_{\mathbf{M}}']$$

Тогда из

(3) 
$$[V_M'] = p = (K_a \cdot [V_M^X])^{1/2} = (K_a K_{\overline{A}, V})^{1/2} P_{\chi_2}^{1/4}$$

Из (8)

Таким образом,

(2) 
$$\frac{\ln \left[\nabla_{M}'\right] \sim +\frac{1}{2} \ln P_{X_{2}}^{1/2}}{n = \frac{K_{i}}{p} = \frac{K_{i}}{\left(K_{a}K_{x,\nu}\right)^{1/2}} \cdot P_{X_{2}}^{-1/4}}$$

Таким образом,

$$\underline{\ln n} \sim -\frac{1}{2} \ln P_{X_2}^{1/2}$$
(5)  $[V_X^*] = \frac{K_{S'}}{[V_M]} = \frac{K_{S'}}{(K_a K_{X_3 \nu})^{1/2}} \cdot P_{X_2}^{-1/4}$ 

$$\underline{\ln} [V_X^*] \sim -\frac{1}{2} \ln P_{X_2}^{-1/2}$$



### Итоги

Подведем некоторые птоги:

- 1) Рассмотренная днаграмма K<sub>i</sub> > K<sub>3</sub>' характерна для электронных полупроводников
- При низких Р<sub>X</sub>, доминирующими дефектами являются вакансин в подрешетке неметалла, при высоких Р<sub>X</sub>. – вакансии в металлической подрешетке
- 3) Симметрия относительно горизонтальной оси характерна как для нейтральных, так и для заряженных вакансий. В первом случае она определяется значением K<sub>8</sub>, во втором – K<sub>8</sub>'. Подобная симметрия наблюдается и для е и h и определяется K<sub>i</sub>
- Ширина области II определяется численными значениями К<sub>i</sub> и К<sub>8</sub>':

$$\begin{array}{c} \textbf{H3} \ \textbf{(6)} \ \textbf{P}_{\textbf{X}_{1}}^{\ 1/2} = \frac{\left[\textbf{V}_{\textbf{M}}^{\ \textbf{X}}\right]}{\mathcal{K}_{\mathcal{I},\mathcal{V}}} \bigoplus_{\textbf{A}} \frac{\left[\textbf{V}_{\textbf{M}}\right]p}{\mathcal{K}_{a}\mathcal{K}_{\mathcal{I},\mathcal{V}}} \bigoplus_{\textbf{A}} \frac{\textbf{V}_{\textbf{M}}p}{\mathcal{K}_{a}\mathcal{K}_{\mathcal{I},\mathcal{V}}} \bigoplus_{\textbf{A}} \frac{\textbf{K}_{s}'p}{\mathcal{K}_{a}\mathcal{K}_{\mathcal{I},\mathcal{V}}} \\ & \begin{array}{c} \textbf{Y} \text{ читывая} \\ \textbf{(3)} \end{array} \\ \textbf{T. K. B этой (\bullet) } p = \begin{bmatrix} \textbf{V}_{\textbf{X}}^{\bullet} \end{bmatrix}, \text{ то} \\ \textbf{P}_{\textbf{X}_{1}}^{\ 1/2} = \frac{\textbf{K}_{s}'}{\mathcal{K}_{a}\mathcal{K}_{\mathcal{I},\mathcal{V}}} \end{array}$$

в (•) "b":

(6) 
$$P_{X_2}^{1/2} = \frac{\left[V_M^{\pi}\right]}{K_{\mathcal{I}_2 \mathcal{V}}} = \frac{\left[V_M\right]p}{K_a K_{\mathcal{I}_2 \mathcal{V}}}$$

Т.к. в этой (•)[V<sub>M</sub>'] = n <sup>(3)</sup>

$$P_{X_2}^{1/2} = \frac{np}{K_a K_{X,V}} = \frac{K_i}{K_a K_{X,V}}$$



Таким образом,

$$\Delta_{II} = \ln (P_{X_2}^{1/2})_b - \ln (P_{X_2}^{1/2})_a = \ln \frac{K_i}{K_e}$$

Примененный нами графический метод изображения зависимости концентрации дефектов в кристалле от давления пара одного из его компонентов при фиксированной температуре основан на такой ее апроксимации, при которой в расчет принимаются лишь дефекты. доминирующие в данном диапазоне давлений. Этот метод был предложен Броуэром и диаграммы такого типа называются броуэровскими.



Уравнение электронейтральности  $[V_{M}'] + n = p + [M_i]$ 

 $1/2X_2 \leftrightarrow X_x^X + V_M^X$ 

взаимодействие с газовой фазой:

$$M_{i}^{X} \leftrightarrow M_{i}^{\bullet} + e$$

 $O \leftrightarrow V_M' + M_i^*$ 

 $V_M^X \leftrightarrow V_M' + h$ 

Однократная понизация дефектов

 $\bigcirc \leftrightarrow e + h$ 

Собственное электронное разупорядочение

 $O \leftrightarrow M_i^X + V_M^X$ 

Собственное разупорядочение

 $MX, K_F' > K_i$ 

 $K_F = [M_i^X] [V_M^X]$ (1)

$$K_i = n \cdot p$$
 (2)

$$Ka = \frac{[V_M']p}{[V_N]^{x}}$$
(3)

$$K_{a} = \frac{[V_{M}']p}{[V_{W}^{x}]}$$
(3)

$$Ka = \frac{[V_M]P}{[V_M]}$$
(3)

 $K_b = \frac{[M_i]n}{[M_i^X]}$ 

$$K_{F}' = [V_{M}'] [M_{i}^{\star}]$$
 (5)

$$\mathbf{K}_{\mathbf{F}} = \begin{bmatrix} \mathbf{V}_{\mathbf{M}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{M}_{\mathbf{i}} \end{bmatrix} \quad (5)$$

$$K_{\chi_2 \nu} = \frac{[V_M^X]}{p^{-1/2}}$$
 (6)

$$\mathbf{K}_{\mathrm{F}}' = [\mathbf{V}_{\mathrm{M}}'] [\mathbf{M}_{\mathrm{i}}^*] \quad (5)$$

$$V = \frac{\Gamma V_{\rm M}}{P_{\rm X_2}}$$
(6)

(4)

# **1.** Низкие рХ<sub>2</sub>

О ↔ 1/2X<sub>2</sub> +  $M_i^X$  В отличие от разупорядочения по Шоттки! О ↔ 1/2X<sub>2</sub> +  $M_i^X$  ↔ 1/2X<sub>2</sub> +  $M_i^*$  + е Таким образом, при низких  $P_{X_2}$  в кристалле доминируют  $M_i^*$  и е, следовательно, уравнение электронейтральности:



# Концентрации дефектов

(6) 
$$[V_M^X] = K_{\chi_2 F} \bullet P_{\chi_2}^{1/2}(7) \Rightarrow \ln [V_M^X] \sim +1 \ln P_{\chi_2}^{1/2}$$

(1) 
$$[M_1^X] = \frac{K_F}{[V_M^X]} = \frac{K_F}{K_{XY}} \cdot P_{X_2}^{-1/2}$$
 (8)

Таким образом,

 $\underline{\ln} \; [\mathrm{M_i^X}] \sim - \; 1 \; \ln \; \mathrm{P_{X_2}}^{1/2}$ 

(4) 
$$\mathbf{n} = [\mathbf{M}_{\mathbf{i}}^{\star}] = (\mathbf{K}_{b} [\mathbf{M}_{\mathbf{i}}^{X}])^{1/2} = \left(\frac{\mathbf{K}_{b} \mathbf{K}_{F}}{\mathbf{K}_{X_{2}F}}\right)^{1/2} \cdot \mathbf{P}_{X_{2}}^{-1/4}$$

Таким образом,

$$\underline{\ln n} = \ln [M_i] \sim -\frac{1}{2} \ln P_{X_2}^{1/2}$$

(5) 
$$[V_{M'}] = \frac{K_{F'}}{[M_{i}^{\bullet}]} = K_{F'} \left(\frac{K_{X_{2}F'}}{K_{b}K_{F}}\right)^{1/2} \cdot P_{X_{2}}^{-1/4}$$

Таким образом,

(2) 
$$\underline{\ln} \left[ \nabla_{M'} \right] \sim + \frac{1}{2} \ln P_{\chi_{2}^{1/2}}$$
$$p = \frac{K_{i}}{n} = K_{i} \left( \frac{K_{\chi_{2} p}}{K_{b} K_{p}} \right)^{1/2} \cdot P_{\chi_{2}^{1/4}}$$

Таким образом,

$$\underline{\ln} p \sim \pm \frac{1}{2} \ln P_{X_2}^{1/2}$$



# 2. Область средних рХ2

Рост [V<sub>M</sub>'] приводит к тому, что в определенный момент [V<sub>M</sub>'] = n и уравнение электронейтральности становится:

 $[M_i^{\bullet}] = [V_M']$ 

(5) 
$$[M_i] = [V_M] = K_{F'}^{1/2}$$

Тогда в области II:

(4) 
$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{K}_{b}[\mathbf{M}_{i}^{\mathbf{X}}]}{[\mathbf{M}_{i}^{*}]} = \frac{K_{b}}{\mathbf{K}_{\mathbf{F}'}^{1/2}} \cdot [\mathbf{M}_{i}^{\mathbf{X}}] \stackrel{\mathbf{H}_{3}(\mathbf{S})}{=} \frac{\kappa_{b}K_{\mathbf{F}}}{\mathbf{K}_{\mathbf{F}'}^{1/2}K_{\mathbf{X}_{2}\mathbf{F}'}} \cdot \mathbf{P}_{\mathbf{X}_{2}}^{-1/2}$$

$$(2) \quad \mathbf{p} = \frac{K_{i}}{n} = \frac{K_{i}K_{\mathbf{F}'}^{1/2}K_{\mathbf{X}_{2}\mathbf{F}'}}{\mathbf{K}_{b}K_{\mathbf{F}'}^{1/2}} \cdot \mathbf{P}_{\mathbf{X}_{2}}^{1/2}$$

$$(2) \quad \mathbf{p} = \frac{K_{i}}{n} = \frac{K_{i}K_{\mathbf{F}'}^{1/2}K_{\mathbf{X}_{2}\mathbf{F}'}}{\mathbf{K}_{b}K_{\mathbf{F}'}^{1/2}} \cdot \mathbf{P}_{\mathbf{X}_{2}}^{1/2}$$



# 3. Область высоких рХ<sub>2</sub>

Рост р приводит к тому, что в определенный момент р = [M<sub>i</sub>·] и уравнение электронейтральности имеет вид:

$$[V_M'] = p$$

Тогда:

(3) 
$$\mathbf{p} = [\mathbf{V}_{\mathbf{M}'}] = (\mathbf{K}_{\mathbf{a}} \cdot [\mathbf{V}_{\mathbf{M}'}])^{1/2} = (\mathbf{K}_{\mathbf{a}} \cdot K_{X_2 \mathbf{r}'})^{1/2} \mathbf{P}_{X_2}^{-1/4}$$
  

$$\underline{\ln} \mathbf{p} = \ln [\mathbf{V}_{\mathbf{M}'}] \sim + \frac{1}{2} \ln \mathbf{P}_{X_2}^{-1/2}$$
(2)  $\mathbf{p} = \frac{K_i}{K_i} = \frac{K_i}{K_i} \mathbf{p}_{X_i}^{-1/4}$ 

(2) 
$$\Pi = \frac{1}{p} - \frac{1}{(K_a K_{X_2 Y})^{1/2}} \cdot \Gamma_{X_2}$$
  
 $\ln n \sim -\frac{1}{2} \ln P_{X_2}^{1/2}$   
(5)  $[M_i] = \frac{K_{F'}}{[V_{M'}]} = \frac{K_{F'}}{(K_a K_{X_2 Y})^{1/2}} \cdot P_{X_2}^{-1/4}$ 

$$\ln [M_i] \sim -\frac{1}{2} \ln P_{x_2}^{1/2}$$



# Варианты диаграмм Броуэра



Реальная структура твердого тела

**49** 



Реальная структура твердого тела

**50** 

#### Кислородные сенсоры



Рис. 13.32. Кислородная концентрационная ячейка с твердым электролитом из стабилизированного диоксида циркония.

#### V = (RT/4F) ln[{(P<sub>02</sub>(эталон)}/{(P<sub>02</sub>(образец)}]

pO<sub>2</sub> в анализируемой газовой атмосфере может быть определено из измеряемой э.д.с. по уравнению Нернста. Из-за низкой величины ионной проводимости диапазон рабочих температур может быть выше 650 °C.
## Температурные диапазоны

Легирование ZrO<sub>2</sub> (Zr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub>, Zr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub>): -Рост концентрации анионных вакансий (низковалентный катион) -Стабилизация кубической модификации (крупные катионы)

Возможно также замещение Zr на катион с большим ионным радиусом (Ce<sup>4+</sup>) для стабилизации кубической структуры, или более низковалентным катионом (Bi<sup>3+</sup>) для увеличения концентрации вакансий.

$$\begin{split} CaO(ZrO_2) &= Ca_{Zr}" + V_o \bullet + O_o ^x \\ 15 \text{ мол.}\% \text{ CaO} \\ t_i &= \sigma_i / (\sigma_i + \sigma_e + \sigma_h) \\ O &= e' + h \bullet (n \sim pO_2^{1/4}) \\ \Pi pu \text{ низких } pO_2 \\ O &= 0.5 \text{ } O_2 + V_o \bullet \bullet + 2e' (n \sim pO_2^{-14}) \end{split}$$

$$t_i > 0.99$$
, если lg(pO<sub>2</sub>(Па)) > -60500/T + 18.5



## Задачи на дом

1)→Какова концентрация вакансий в кристалле Си при 1080°С, если Е<sub>8</sub> = 23 ккал/моль, А ≈ 10, R = 8,31 \* 10<sup>7</sup> эрг/моль град¶

··R·=·8.31·Дж/моль-град¶

- → Ответ-1,9·\*·10<sup>-3</sup>... → → 1·эВ·=·1,6\*10·19·Дж=1,6\*10·12·эрг=·3,8\*10·12·кал¶
- 2)- При температуре на 10° ниже  $T_{rm}$  алюминия ( $T_{rm} = 933$ К) на долю вакансий приходится 0,08% мест кристаллической решетки а при 484°С – только 0,01% мест.¶ Определить  $E_3$  (энергию образования 1 вакансии) и рассчитать количество вакансий в 1 см<sup>3</sup> алюминия при 527°С. ( $\rho_{Al} = 2699 \cdot r/cm^3$ ,  $M = 26,98 \cdot r$ )¶  $E_8 = 0,75 \cdot 9B = 1,2*10^{-12} \cdot 9pr = 1,2*10^{-11} \cdot kan = 2,9*10^{-20} \cdot Дж¶$  $n = 1,1 \cdot *10^{19} \cdot 8ak/cm^3$ ¶



#### МГУ им.М.В.Ломоносова Факультет Наук о Материалах

### Формирование системы инновационного образования



Реальная структура твердого тела

# «Реальная структура твердого тела»

Лекция 3. Взаимодействие точечных дефектов. Основные типы дислокаций.

> goodilin@inorg.chem.msu.ru fmg.inorg.chem.msu.ru 939-47-29

#### Москва 2006

#### Запись

Тип кристалла: **MX, MO, MO<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>O и пр.** Соотношение констант:  $K_i$ ,  $K_s$ ,  $K_F$ ,  $K_s$ ',  $K_F$ ' и др.

Участок: I, II, III, IV, V и др.

Парциальное давление: низкое, среднее, высокое, ...

Доминирующий тип дефекта: **n**, **p**, **V**<sub>X</sub>, **V**<sub>M</sub>, **M**<sub>i</sub>, **V**<sub>X</sub><sup>\*</sup>, **V**<sub>M</sub><sup>'</sup>, **M**<sub>i</sub><sup>\*</sup>, ...

Уравнение электронейтральности: упрощение с учетом дом-го типа дефектов Записать тангенс угла наклона в выбранных координатах для различных областей для всех выбранных дефектов

-Построить оси  $\ln(i) - \ln (p_{X2}^{1/2})$ 

-Обозначить участки

-Обозначить на оси ординат уровни доминирующих дефектов исходя из заданных по условию констант равновесий

-Провести аппроксимирующие линейные зависимости – непрерывные, соединенные друг с другом ломанные линии



#### Бинарный кристалл. Шоттки.

Рассмотрим бинарный кристалл МХ, находящийся в равновесни с газовой фазой, в которой при постоянной температуре мы можем задавать любое значение  $P_{X_2}$  (как наиболее летучето компонента). Введем допущение, что в кристалле домпнирует разупорядочение по Шоттки. Запишем уравнение, описывающие процессы, происходящие в кристалле:

- 1) Собственное разупорядочение
- $O \leftrightarrow V_M^X + V_X^X$   $K_S = [V_M^X] [V_X^X]$  (1)

2) Собственное электронное разупорядочение

- $O \leftrightarrow e' + h'$   $K_i = n \cdot p$  (2)
- 3) Однократная понизация дефектов
- $V_M^X \leftrightarrow V_M' + h$   $K_{31} = \frac{[V_M]p}{[V_M]^2}$  (3)
- $V_X^X \leftrightarrow V_X^* + e$   $K_5 = \frac{[V_X^*]_{ti}}{[V_Y^X]}$  (4)

$$O \leftrightarrow V_M' + V_X'$$
  $K_S' = [V_M'] [V_X']$  (5)

Константы, записанных нами реакций взаимосвязаны:

$$K_{a} \cdot K_{b} = \frac{[V_{M}]p}{[V_{M}]^{2}} \cdot \frac{[V_{X}]n}{[V_{X}]^{2}} = \frac{K_{5}K_{3}}{K_{5}}$$

 $Ka \cdot K_b \cdot K_5 = K_5' \cdot K_i - Уравнение соотношения между константами$ 4) Разупорядочение за счет нестехнометрии

$$1/2X_2 \leftrightarrow X_g^X + V_M^X$$
  
 $\frac{[V_H^X][X_g^X]}{P_g^{-1/2}} = \frac{V_M^X}{P_g^{-1/2}} = \mathcal{K}_{X,\nu}$  (6)

 Уравнение электронейтральности [V<sub>M</sub>'] + n = p + [V<sub>X</sub>']

(7)

#### Реальная структура твердого тела

3

#### Соотношение констант

Рассмотрим следующий частный случай: константа собственного электронного разупорядочения по Шоттки: K<sub>i</sub> > K<sub>S</sub>' >> K<sub>S</sub>

Построим изотермическую диаграмму, на которой будут представлены зависимости концентрации различных дефектов от парциального давления летучего компонента в газовой фазе.

Нанболее простой вид днаграмма будет иметь в логарифмических координатах:

 $\ln [i] = f \ln P_{X_i}^{1/2}, [i] - концентрация i-го дефекта$ 

Чтобы построить такую днаграмму, введем следующее допущение:

Уравнение электронейтральности определяется только доминирующими дефектами.



#### **Низкие рX**<sub>2</sub> (участок 1)

При низких значениях Рх. учитывая уравнение

$$X_x^x \leftrightarrow 1/2X_2 + V_x^x \leftrightarrow 1/2X_2 + V_x^* + e'$$

домнипрующими дефектами являются вакансни в подрешетке неметалла и электроны, и уравнение электронейтральности:

$$n = [V_X^*]$$

Отметим, что поскольку мы решаем частный случай K<sub>i</sub> > K<sub>5</sub>' >> K<sub>5</sub>, то

$$\begin{array}{l} \underline{p \geq [V_M]},\\ T.\kappa. \ K_i \geq K_{S}'\\ n \cdot p \geq [V_X^*][V_M']\\ p \geq [V_M'] \end{array}$$

Упростим рассмотренные ранее уравнения:

(6) 
$$[V_M^X] = K_{X,Y} \cdot P_{X_1}^{-1/2}$$
 (8)  
(1)  $[V_X^X] = \frac{K_5}{[V_M^X]} = \frac{K_5}{K_{X,Y}} \cdot P_{X_1}^{-1/2}$  (9)

Таким образом,

$$\begin{split} \underline{\mathrm{ln}}\left[ {{{\mathrm{V}}_{M}}^{\mathrm{X}}} \right] &\sim +1 \ \mathrm{ln} \ {{P_{{{\mathrm{X}}_{2}}}}^{1/2}} \\ \underline{\mathrm{ln}}\left[ {{{\mathrm{V}}_{\mathrm{X}}}^{\mathrm{X}}} \right] &\sim -1 \ \mathrm{ln} \ {{P_{{{\mathrm{X}}_{2}}}}^{1/2}} \end{split}$$

Т.к. вывод этих зависимостей не связан со сделанными нами допущениями, то они верны для всех значений  $P_{\rm X_2}$  !

Таким образом,  $[{\rm V}_M{}^X]$ увеличивается с ростом  ${\rm P}_{X_2}$  с наклоном +1 в выбранных нами координатах.

$$\ln [i] - \ln P_{X_1}^{1/2}$$
, а  $[V_X^X]$  уменьшается с ростом  $P_{X_1}$  с наклоном – 1.

#### Аппроксимация

Упрощаем следующие уравнения: (с учетом уравнения электронейтральности)

(4): 
$$\mathbf{n} = [\mathbf{V}_{\mathbf{X}}^{\bullet}] = (\mathbf{K}_{b} [\mathbf{V}_{\mathbf{X}}^{\mathbf{X}}])^{1/2} = \left(\frac{\mathbf{K}_{b} \mathcal{K}_{\mathcal{S}}}{\mathcal{K}_{\mathcal{S},\mathcal{V}}}\right)^{1/2} \bullet \mathbf{P}_{\mathbf{X}_{2}}^{-1/4}$$

Таким образом,

$$\underline{\ln} n = \ln [V_X^{\bullet}] \sim -\frac{1}{2} \ln P_{\chi_1}^{1/2}$$

т.е. при инэких значениях P<sub>X2</sub> концентрации вакансий в подрешетке неметалла и электронов уменьшаются с увеличением P<sub>X2</sub> (наклон = – ½)

(2) 
$$\mathbf{p} = \frac{\mathbf{K}_{i}}{n} = -\mathbf{K}_{i} \left( \frac{\mathcal{K}_{x,y}}{\mathbf{K}_{y} \mathcal{K}_{y}} \right)^{1/2} \cdot \mathbf{P}_{\mathbf{X}_{y}}^{1/4}$$

Таким образом,

$$\underline{\ln} \mathbf{p} \sim \frac{1}{2} \ln \mathbf{P}_{\mathbf{X}_{1}}^{1/2}$$

$$\mathbf{x}_{1} = \mathbf{x}_{2} \cdot \mathbf{x}_{2} \cdot \mathbf{x}_{3} \cdot \left(\mathbf{x}_{2} \cdot \mathbf{x}_{3}\right)^{1/2}$$

(5) 
$$[V_M] = \frac{K_5}{[V_X]} = K_5' \left( \frac{K_{IJ} \nu}{K_b K_s} \right) \cdot P_{X_J}^{1/2}$$

Таким образом,

$$\underline{\ln} \left[ \nabla_{M}' \right] \sim \frac{1}{2} \ln P_{X_{2}}^{1/2}$$

То есть концентрации дырок и вакансий в металлической подрешетке увеличиваются с ростом Р<sub>д.</sub> (углы наклона = ½).

#### **Средние рХ**<sub>2</sub> (участок 2)

При определенном значении P<sub>X</sub>, концентрации дырок и [V<sub>X</sub><sup>\*</sup>] сравняются, тогда доминирующими (+) дефектами станут дырки и уравнение электронейтральности упростится до

n = p

Таким образом, в определенном интервале Р<sub>Х2</sub> (выше (•) «а») концентрации электронов и

дырок будут одинаковы н =  $K_i^{1/2}$ : (2)  $n = p = K_i^{1/2}$ 

Рассчитаем концентрации других дефектов:

(4) 
$$[V_X \bullet] = \frac{K_b}{n} [V_X^T] = \frac{K_b}{K_i^{1/2}} \bullet \frac{K_g}{K_{g_i \mathcal{V}}} \bullet \frac{P_{\chi_i}^{-1/2}}{\Pi^3}$$
(4)

Таким образом,

(5) 
$$\frac{\ln [V_{X}^{*}] \sim -1 \ln P_{X_{2}}^{1/2}}{[V_{X}^{*}]} = \frac{K_{S}^{*}}{K_{b}K_{S}} \cdot P_{X_{2}}^{1/2}} \cdot P_{X_{2}}^{1/2}$$

Таким образом,

$$\ln [V_M'] \sim \pm 1 \ln P_{X_2}^{1/2}$$



#### **Высокие рХ**<sub>2</sub> (участок 3)

При опредеденном  $P_{X_2}^{-1/2}$  (в (•) "b") концентрация электронов сравняется с концентрацией  $V_{M'}$ , тогда уравнение электронейтральности:

$$p = [V_M]$$

Тогда из

(3) 
$$[V_M] = p = (K_a \cdot [V_M^X])^{1/2} = (K_a K_{\pi_2 F})^{1/2} P_{\chi_2}^{-1/4}$$

H3 (8)

Таким образом,

(2) 
$$\frac{\ln [V_{M'}] \sim +\frac{1}{2} \ln P_{\chi_{2}}^{1/2}}{n = \frac{K_{i}}{p} = \frac{K_{i}}{(K_{e}K_{x,p'})^{1/2}} \cdot P_{\chi_{2}}^{-1/4}}$$

Таким образом,

$$\frac{\ln n}{\left[ V_{X}^{*} \right]} = \frac{1}{\left[ V_{M}^{*} \right]} = \frac{K_{S}^{'}}{\left( K_{x} K_{X,y}^{*} \right)^{1/2}} \cdot P_{X_{2}}^{-1/4}$$
(5)  $\left[ V_{X}^{*} \right] = \frac{K_{S}^{'}}{\left[ V_{M}^{*} \right]} = \frac{K_{S}^{'}}{\left( K_{x} K_{X,y}^{*} \right)^{1/2}} \cdot P_{X_{2}}^{-1/4}$ 

$$\ln \left[ V_{X}^{*} \right] \sim -\frac{1}{2} \ln P_{X_{2}}^{-1/2}$$





Подведем некоторые итоги:

- Рассмотренная днаграмма К<sub>i</sub> > K<sub>S</sub>' характерна для электронных полупроводников
- При низких Р<sub>X1</sub> доминирующими дефектами являются вакавсии в подрешетке неметалла, при вызоких Р<sub>X2</sub> – вакансии в металлической подрешетке
- 3) Сныметрия относительно горизонтальной оси характерна как для нейтральных, так и для заряженных вакансий. В первом случае она определяется значением K<sub>0</sub>, во втором – K<sub>0</sub><sup>'</sup>. Подобная симметрия наблюдается и для е и h и определяется K<sub>4</sub>
- 4) Ширина области II определяется численными значениями К<sub>i</sub> и Кg':

в (•) "а":



Таким образом,

$$\Delta_{\rm H} = \ln ({\rm P_{X_2}}^{1/2})_{\rm b} - \ln ({\rm P_{X_2}}^{1/2})_{\rm a} = \ln \frac{K_i}{K_a}$$

Примененный нами графический метод изображения зависимости концентрации дефектов в кристалле от давления пара одного из его компонентов при фиксированной температуре основан на такой ее апроксимации, при которой в расчет принимаются лишь дефекты. доминирующие в данном диапазоне давлений. Этот метод был предложен Броуэром и диаграммы такого типа называются броуэровскими.





| MX. K <sub>5</sub> '   | > <b>K</b> .                         |     |
|--|--------------------------------------|-----|
| Собственное разупорядочение  |                                      |     |
| $O \leftrightarrow M_i^X + V_M^X$  | $K_F = [M_i^X] [V_M^X]$              | (1) |
| Собственное электронное разупорядочение  |                                      |     |
| $O \leftrightarrow e + h$  | $K_i = n \cdot p$                    | (2) |
| Однократная понизация дефектов   |                                      |     |
| $V_M{}^X \leftrightarrow V_M{}' + h$   | $Ka = \frac{[V_{M'}]p}{m}$           | (3) |
|  | [V <sub>M</sub> ^]                   |     |
| $M_i^X \leftrightarrow M_i^{\bullet} + e$                                      | $K_{i} = \frac{[M_i^{\dagger}]n}{n}$ | (4) |
|  | $[M_i^x]$                            |     |
| $\mathrm{O} \leftrightarrow \mathrm{V}_{\mathrm{M}}' + \mathrm{M}_{i}^{\star}$ | $K_{F}' = [V_{M}'] [M_{i}]$          | (5) |
| взаимодействие с газовой фазой:  |                                      |     |
| $1/2X_2 \leftrightarrow X_2 + V_2 X_2$   | $K_{m} = \frac{[V_M^x]}{[V_M^x]}$    | 6   |
|  | $P_{\chi_2}^{1/2}$                   | (~) |
| Уравнение электронейтральности   |                                      |     |
| $[V_{M'}] + n = p + [M_{j}]$   |                                      |     |

Q,

### **1. Низкие рХ**<sub>2</sub>

#### $O \leftrightarrow 1/2X_2 + M_1^X$ В отличие от разупорядочения по Шоттки! $O \leftrightarrow 1/2X_2 + M_i^X \leftrightarrow 1/2X_2 + M_i^* + e$

Таким образом, при низких P<sub>X2</sub> в кристалле доминируют M<sub>1</sub> и е, следовательно, уравнение электронейтральности:

$$\begin{split} [M_i^{\bullet}] &= n \\ T.\kappa. \ K_F' \geq K_i \Rightarrow [V_{M'}] \ [M_i^{\bullet}] \geq n \bullet p \\ & \downarrow \\ [V_{M'}] \geq p \end{split}$$



#### Концентрации дефектов

(6) 
$$[V_M^X] = K_{\chi_2 \nu} \cdot P_{\chi_2}^{1/2}(7) \Rightarrow \ln [V_M^X] \sim +1 \ln P_{\chi_2}^{1/2}(7)$$

(1) 
$$[M_1^X] = \frac{K_F}{[V_M^X]} = \frac{K_F}{K_{\chi_2 F}} \cdot P_{\chi_2}^{-1/2}$$
 (8)

Таким образом,

$$\underline{\ln} \left[ \mathbf{M_1^X} \right] \sim -1 \ln \mathbf{P_{X_2}}^{U_1}$$

(4) 
$$\mathbf{n} = [\mathbf{M}_{\mathbf{i}}^{X}] = \{\mathbf{K}_{b} [\mathbf{M}_{\mathbf{i}}^{X}]\}^{1/2} = \left(\frac{\mathbf{K}_{b} \mathcal{K}_{p}}{\mathcal{K}_{xp'}}\right)^{1/2} \cdot \mathbf{P}_{\chi_{2}}^{-1/4}$$

Таким образом,

$$\underline{\text{ln}} n = \ln [M_1] \sim -\frac{1}{2} \ln P_{\chi_2}^{1/2}$$

(5) 
$$[V_{M'}] = \frac{K_{p'}}{[M_i^*]} = K_{p'} \left(\frac{K_{xp'}}{K_b K_p}\right)^{1/2} \cdot P_{x_2}^{-1/4}$$

Таким образом,

$$\underline{\ln} \left[ V_{M'} \right] \sim + \frac{1}{2} \ln P_{\chi_2}^{1/2}$$

(2) 
$$p = \frac{K_i}{n} = K_i \left(\frac{K_{X_2} p}{K_b K_F}\right)^{1/2} \cdot P_{X_2}^{1/4}$$

Таким образом,

$$\underline{\ln} p \sim + \frac{1}{2} \ln P_{\chi_2}^{1/2}$$

### 2. Область средних рХ<sub>2</sub>

Рост [V<sub>M</sub>'] приводит к тому, что в определенный момент [V<sub>M</sub>'] = n и уравнение электронейтральности становится.

 $[\mathbf{M}_i^{\star}] = [\mathbf{V}_{\mathbf{M}'}]$ 

(5) [M<sub>i</sub><sup>•</sup>] = [V<sub>M</sub>'] = K<sub>F</sub>'<sup>1/2</sup> Тогда в области II:

(4) 
$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{K}_{b}[\mathbf{M}_{i}^{\mathbf{X}}]}{[\mathbf{M}_{i}^{\mathbf{Y}}]} = \frac{\mathbf{K}_{b}}{\mathbf{K}_{\mathbf{F}'}^{1/2}} \cdot [\mathbf{M}_{i}^{\mathbf{X}}] = \frac{\mathbf{K}_{b}\mathbf{K}_{\mathbf{F}}}{\mathbf{K}_{\mathbf{F}}^{1/2}\mathbf{K}_{\mathbf{X}_{2}\mathbf{F}}} \cdot \mathbf{P}_{\mathbf{X}_{2}}^{-1/2}$$

$$\underbrace{\ln \mathbf{n} \sim -1 \ln \mathbf{P}_{\mathbf{X}_{2}}^{1/2}}_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{K}_{i}}{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{K}_{i}\mathbf{K}_{\mathbf{F}'}^{1/2}\mathbf{K}_{\mathbf{X}_{2}\mathbf{F}}}{\mathbf{K}_{b}\mathbf{K}_{\mathbf{F}'}^{1/2}} \cdot \mathbf{P}_{\mathbf{X}_{2}}^{1/2}$$
(2) 
$$\mathbf{p} = \frac{\mathbf{K}_{i}}{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{K}_{i}\mathbf{K}_{\mathbf{F}'}^{1/2}\mathbf{K}_{\mathbf{X}_{2}\mathbf{F}}}{\mathbf{K}_{b}\mathbf{K}_{\mathbf{F}'}^{1/2}} \cdot \mathbf{P}_{\mathbf{X}_{2}}^{1/2}$$



### 3. Область высоких рХ2

Рост р приводит к тому, что в определенный момент р = [M<sub>i</sub>\*] и уравнение электронейтральности имеет вид:

$$[V_M'] = p$$

Тогда:

(3) 
$$p = [V_{M'}] = (K_a \cdot [V_M^X])^{1/2} = (K_a K_{X_2F})^{1/2} P_{X_2}^{-1/2}$$
  
 $\underline{h} p = \ln [V_{M'}] \sim + \frac{1}{2} \ln P_{X_2}^{-1/2}$   
(2)  $n = \frac{K_i}{p} = \frac{K_i}{(K_a K_{X_2F})^{1/2}} \cdot P_{X_2}^{-1/4}$   
 $\ln n \sim - \frac{1}{2} \ln P_{X_2}^{-1/2}$   
(5)  $[M_i^*] = \frac{K_F'}{[V_M']} = \frac{K_F'}{(K_a K_{X_2F})^{1/2}} \cdot P_{X_2}^{-1/4}$   
 $\ln [M_i^*] \sim - \frac{1}{2} \ln P_{X_2}^{-1/2}$ 



#### Взаимодействие дефектов

Точечные дефекты в решетке кристаллов индифферентны по отношению друг к другу и потому распределены беспорядочно, ссли дефекты удалены друг от друга (т.е. их концентрация мала) и их эффективный заряд равен нулю.

При увеличении концентрации дефектов происходит их взаимодействие с образованием ассоциатов различного размера.

Так, в кристалле NaCl, обработанном в парах Na и содержащем его избыток:

$$Na_n \leftrightarrow Na_{Na}^X + V_{CI}^X$$
 (1)

(→NaCl)

анионные вакансии могут ассоциировать:

$$\underline{n} \operatorname{V}_{\operatorname{Cl}}^{X} \leftrightarrow (\operatorname{V}_{\operatorname{Cl}}^{X})_{n} \tag{2}$$

Эти ассоциаты с различными n находятся в равновесии, константа которого определяется законом действующих масе:

$$K_{n} = \frac{[(V_{cl}^{X})_{n}]}{[V_{cl}^{X}]^{n}}$$
(3)

Процесс ассоциации вакансий сопровождается выделением энергии, т.е  $\Delta H_n < 0$ , где  $\Delta H_n -$  энтальпия реакции ассоциации.



### Упрощение

Согласно принципу Ле-Шателье при высоких температурах равновесие (2) едвинуто влево, т.е. в Na<sub>1+X</sub>Cl при высоких температурах доминируют моновакансии. что же происходит при низких температурах: в кристалле сосуществуют моно-, би-, три- и т.д. вакансии. Причем, в соответствии с уравнением баланса вещества:

 $[Na]_{III5} = [V_{CI}^{X}] + 2[(V_{CI}^{X})_{2}] + 3[(V_{CI}^{X})_{3}] + \dots + \underline{n}[(V_{CI}^{X})_{n}]$ (4)

Поскольку при высоких температурах ассоциация незначительна, то уравнение баланса может быть упрощено до:

 $[Na]_{in\delta} = [V_{Cl}^{X}]$ (5)

Это аналог упрощения уравнения электронейтральности при построении Брауэровских диаграмм ln [i] = f (ln  $P_{X_{2}}^{-1/2}$ )



#### Высокие температуры

Найдем зависимость концентрации ассоциатов вакансий [(V<sub>Cl</sub><sup>X</sup>)<sub>n</sub>] от температуры: Поскольку K<sub>n</sub> из (3) подчиняется уравнению аррениуса

$$\underline{\mathbf{K}}_{\mathbf{n}} = K_n^{0} \exp\left(-\frac{\Delta H_n}{RT}\right)$$
(6).

то, учитывая (3), получим:

$$[(V_{CI}^{X})_{n}] = [V_{CI}^{X}]^{n} K_{n}^{0} \exp\left(-\frac{\Delta H_{n}}{RT}\right)$$
(7)

Соответственно, при высоких температурах:

$$\underline{\ln}\left[(V_{\rm CI}^{\rm X})_{\rm n}\right] = \text{Const} - -\frac{\Delta H_n}{RT}$$
(8),

т.е. концентрация моновакансий постоянна и равна концентрации избытка натрия, а концентрация ассоциатов изменяется экспоненциально, повышаясь при понижении температуры.



#### Аппроксимации

Для различных ассоциатов  $(V_{CI}^{X})_{m}$ ,  $(V_{CI}^{X})_{n}$  и  $(V_{CI}^{X})_{p}$  при m<n<p>соответствующие энтальнии процессов ассоциации:  $\Delta H_{m} < \Delta H_{p} < \Delta H_{p}$ , т.е. чем крупнее ассоциат, тем круче растет его концентрация по мере понижения температуры. Такое поведение при понижении температуры будет наблюдаться, пока концентрация одного из ассоциатов (в данном случае,  $(V_{CI}^{X})_{n}$ ) не сравняется с  $[V_{CI}^{X}]$ , тогда уравнение баланса (4) следует аппроксимировать как:  $[Na]_{m5} \approx n[(V_{CI}^{X})_{n}]$  (9).

То, что <u>какой из ассоциатов приходит на смену моновакансиям в качестве</u> доминирующего дефекта, определяется соотношением их абсолютных концентраций при высокой температуре.



#### Вывод уравнения

В области II, где верно (9), из (3):

$$[V_{CI}^{X}] = \left(\frac{[Na_{w\delta}]}{n}\right)^{1/n} K_{\pi}^{-1/n} = \frac{[Na_{w\delta}]^{1/n}}{n^{1/n}} K_{\pi}^{-0^{1/n}} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\pi}}{RT}\right)^{-1/n}$$
(10)

Соответственно,

$$\underline{\ln}\left[\mathbf{V}_{\mathrm{CL}}^{\mathrm{X}}\right] = \mathrm{Const} + \frac{\Delta H_{\pi}}{nRT}$$
(11)

Введем следующие обозначения:  $\overline{\Delta H_n}$  – энергия образования одного ассоциата из «n» вакансий, тогда

$$\Delta H_n = \mathbf{n} \ \overline{\Delta H_n} \tag{12}$$

Тогда уравнение (11):

$$\underline{\ln} \left[ V_{CI}^{X} \right] = Const + \frac{\Delta H_{\pi}}{RT}$$
(13)

Т.е. с уменьшением температуры концентрация моновакансий уменьшается, причем наклон прямой ln  $[(V_{CI}^{X})_{n}] = f(1/RT)$  равен  $\overline{\Delta H_{n}}$ 



#### Сопоставление концентраций

Изменение концентрации ассоциатов і-го порядка тогда можно записать, учитывая, что

$$\frac{[(V_{ci}^{X})_{i}]}{[V_{ci}^{X}]^{i}} = K_{i} = K_{i}^{o} \exp\left(-\frac{\Delta H_{i}}{RT}\right) \mathbf{n} \mathbf{13}(!)$$

$$[(V_{ci}^{X})_{i}] = [V_{ci}^{X}]^{i} \cdot K_{i}^{o} \exp\left(-\frac{\Delta H_{i}}{RT}\right) \Rightarrow$$

$$\underline{\ln} \left[(V_{ci}^{X})_{i}\right] = i \ln \left[V_{ci}^{X}\right] + \ln K_{i}^{o} - \frac{\Delta H_{i}}{RT} = Const + \frac{i\Delta H_{n}}{RT} - \frac{i\Delta H_{i}}{RT} \Rightarrow$$

$$\underline{\ln} \left[(V_{ci}^{X})_{i}\right] = Const + \frac{i(\overline{\Delta H_{n}} - \overline{\Delta H_{i}})}{RT} \qquad (14)$$

Таким образом, концентрация ассоциатов, более мелких, чем  $(V_{Cl}^X)_{lp}$ , т.е. доминирующих в решетке, уменьшается, а более крупных, чем  $(V_{Cl}^X)_{lp}$  – увеличивается. Соответствующий наклон  $\pm i(\overline{\Delta H_n} - \overline{\Delta H_i})$ .





#### Реальная ситуация

При низких температурах в кристалле присутствуют только крупные ассоциаты, а моновакансии практически отсутствуют. Если этого не наблюдается в действительности, то лишь потому, что сделанный вывод относится к равновесному состоянию кристалла, которое по кинетическим соображениям может быть не достигнуто при низких (относительно) температурах. Т.е. реально при комнатной температуре соотношение между концентрациями различных ассоциатов и монодефектов определяется некоторой более высокой температурой, ниже которой подвижность дефектов пренебрежимо мала. Определенное соотношение между ассоциатами и монодефектами может варьировать с помощью закалки кристалла от различных температур.



#### Вюстит

Склонность к ассоциации проявляют, естественно, и заряженные, особенно противоположно, дефекты. Например, рассмотрим вюстит Fe<sub>1-8</sub>O:

$$1/2O_2 \leftrightarrow O_0^X + V_{Fe}^X \leftrightarrow O_0^X + V_{Fe}^{"'} + 2h^{\bullet}$$
 (A)

Дырки в вюстите локализованы на железе, образуя Fe<sup>3+</sup>, которые сильно взаимодействуют с вакансиями, несущими отрицательный эффективный заряд. Это притяжение настолько велико, что ионы Fe<sup>3+</sup> покидают регулярные узлы решетки, <u>переходя в междоузлия, оставляя за собой новые катионные вакансии</u>. В результате образуется комплекс, состоящий из межузельного иона Fe<sup>3+</sup> в окружении двух катионный вакансий:

$$1/2O_2 \leftrightarrow O_0^X + (2 V_{Fe'} Fe_i^{\bullet \bullet \bullet})' + h^{\bullet}$$
(6)

Связывание вакансий в ассоциаты уменьшает их подвижность и, следовательно, интенсивность процессов, контролируемых движением вакансий. Действительно, <u>с</u> увеличением нестехиометрии Fe<sub>1-5</sub>O скорость диффузии железа сначала возрастает, а затем падает. Это объясняется тем, что при умеренных P<sub>02</sub> (низкие δ) доминирует реакция (A), а при больших P<sub>03</sub> (высокие δ) – реакция (Б).



### Кластер Коха







В воетите могут образовываться и более сложные кластеры (кластер Коха). Этот кластер включает в себя все катновные уулы, имеющиеся в элементарной ячейке нормальной плотноупакованной ГЦК-решетки типа NaCl. 12 октарических узлов, лежащих на гранях и один в центр не заняты, а 4 из 8 тетраэдических междоузый заняты нопами Fe<sup>3\*</sup>. Такой пример имеет суммарный заряд = -14 (13\*(-2) = -26 – вакансии и 4\*(+3) = 12 – внедренные Fe<sup>3\*</sup>). Для сохранения электронейтральности другие новы Fe<sup>3\*</sup> распределены по нормальным остаздрическим узлам, окружающим кластер. При увеличении отклонения состава от стехнометрического чисто кластеров растет. Существуют экспериментальные данные, свидетельствующие об унорядочении кластеров, приводящие к возникиювенное сверхструктуры ностита.



#### Расщепленные междоузлия



### Описание дефектов UO<sub>2</sub>

Если бы характер исходной решетки не изменялся при образовании межузельных атомов, то они могли бы занимать междоузлия двух сортов: тетраэдрические и октаэдрические. Однако межузельные атомы искажают решетку, особенно в непосредственной близости от себя. В структуре стехнометрического UO<sub>2</sub> имеются междоузлия, лежащие в центре кубов, вершины которых заняты атомами кислорода. В UO<sub>2+6</sub> дополнительный атом кислорода, занимающий такое междоузлие, смещается в направлении [110]. В результате такого смещения два других атома кислорода смещаются из угловых позиций по направлению [111] и занимают соседние свободные междоузлия. Таким образом, вместо одного межузельного атома образуется кластер, состоящий из трех внедренных атомов кислорода и двух вакансий.



#### Плоскости кристалографического сдвига



#### Дислокации и деформация





#### Дислокации несоответствия



Дислокации (несовпадение атомных рядов) Эпитаксия (совпадение атомных рядов)



### Существование дислокаций

Дислокации принадлежат к линейным (в отличии от точечных дефектов) несовершенствам кристалла. С их присутствием связан эффект пластичности чистых металлов и противоположный эффект избыточной жесткости, возникающей при наклепе. Механизм роста кристаллов как из жидкой, так и из газовой фазы связан с дислокациями. Реакции твердых тел часто проходят на избранных активных участках поверхности, в которых имеются виды дислокаций. Первоначально представления о дислокациях были введены теоретически в физику твердого тела Орованом, Поляни и Тейлором в 1934 г для того, чтобы отменить несоответствие между наблюдаемой и теоретической прочностью и описать атомный механизм скольжения при пластической деформации кристаллов.

Теорня дислокаций: <u>в начале</u> теорепический анализ самых разнообразных явлений в металлах и сплавах (представления о дислокациях – чисто гипотетические), <u>сегодня</u>: получила прямые доказательства существования дислокаций (благодаря развитию современных методов исследования твердого тела).



#### Проявления дислокаций

Существование дислокаций – стехнометрических линейных дефектов – было признано задолго до того, как они были найдены экспериментально. Это признание было основано на следующих наблюдениях:

 Металлы оказываются обычно гораздо пластичнее, чем это можно ожидать на основе расчетов. Расчетная величина напряжений сдвига в металлах составляет 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> н/см<sup>2</sup>, тогда как экспериментальные значения на многих металлах не превышают 10-100 н/см<sup>2</sup>. Это указывает на то, что в структуре металлов имеются такие «слабые звенья», благодаря которым металлы деформируются столь легко.

 На поверхности многих кристаллов с хорошей огранкой под микроскопом или даже невооруженным глазом видны спирали, по которым проходил рост кристалла. Такие спирали не могут образовываться в совершенных кристаллах.

3) Без представлений о существовании дислокаций было бы трудно объяснить такие свойства металлов, как пластичность и текучесть. Пластинки металлического магния, например, могут быть почти как резина, растянуты в несколько раз по сравнению с начальной дшиной. Сусальное золото – фольга микронной голщины.

Наклеп в металлах не удавалось объяснить без привлечения дислокаций.

 Протекание твердофазных химических реакций ускоряется за счет механоактивации реагентов.

 При получении тонких пленок лишь эпитаксиальные пленки наиболее совершенны.

Известны два различных типа дислокаций – краевые и винтовые, но встречаются также дислокации промежуточные между этими двумя крайними разновидностями с различными вкладами краевого и винтового типов.


### Краевые дислокации

Наиболее простой и наглядный способ введения дислокаций в кристалл – сдвиг. Одна вертикальная атомная плоскость в верхней половине кристалла уже не имеет продолжения в нижней половине кристалла. Такая «лишияя» неполная атомная плоскость называется экстраплоскостью. Можно представить и другой путь появления экстраплоскости: мысленно расщенить кристалл по вертикали сверху вниз до половины высоты и вставить в него сверху лишний атомный слой, который и будет экстраплоскостью. Экстраплоскость действует как клин, изгибая решетку вокруг своего нижнего края внутри кристалла. В некоторой области непосредственно вблизи края экстраплоскости внутри кристалла решетка сильно искажена. Выше края экстраплоскости межатомные расстояния меньше нормальных, а ниже края - больше. Кроме того, атом на самой кромке экстраплоскости имеет меньше соседей, чем атом внутри совершенной решетки. Таким образом, вдоль края экстраплоскости тянется область с несовершенной решеткой. Область несовершенства кристалла вокруг края экстраплоскости называется краевой дислокацией.



#### Строение краевой дислокации



Реальная структура твердого тела

# Типы КД

В одном измерении протяженность этого несовершенства такая же, как и длина края экстраплоскости, т.е. ее размер макроскопический. В плоскости, перпендикулярной краю экстраплоскости, несовершенства имеют характерный размер от двух до десяти атомных днаметров, следовательно, краевая дислокация относится к пшу линейных несовершенств (одномерных). Представим себе, что рассматриваемая область несовершенств находится внутри трубы, осью которой край экстраплоскости. Высота этой трубы строение кристалла близко к идеальной решетке, а внутри (в так называемом ядре дислокации) сильно искажено. В ядре дислокации выше края экстраплоскости имеется область сгущения атомов, а ниже этого края – область разряжения. Положение центра ядра дислокации в кристаллографической плоскости, являющейся плоскостью рисунка, обозначается знаком Совокупность таких центров в параллельных атомных плоскостях образует линию дислокации. Если экстраплоскость находится в верхней части кристалла, то дислокацию называют <u>положительной</u>, а если в нижней - то отрицательной. Различие между «+» и «-» краевыми дислокациями условно, однако взаимное расположение краевых дислокаций очень важно и имеет большое значение для взаимодействия дислокаций. Линия краевой дислокации перпендикулярна вектору сдвига. Таким образом, дислокацией называется линейное несовершенство, образующее внутри кристалла границу зоны сдвига. Эта граница отделяет ту часть плоскости скольжения, где сдвиг уже прошел, от той части, где он еще не начинался.



# Сдвиги КД

- сдвиги происходят по определенным кристаллографическим плоскостям, например, в гранецентрированной кубической решетке по плоскости {111}, а в кристаллах с гексагональной решеткой по плоскости {0001}
- скольжение в определенной плоскости начинается тогда, когда касательное напряжение в ней доспигает некоторой крипической величины, называемой напряжением сдвига (ткр).



# Скольжение КД

Сдвиг в кристалле распространяется постепенно за счет скольжения (консервативного движения) дислокации. В любой момент времени в нем участвовуют не все атомы по обе стороны плоскости скольжения, а только те, что находились в области дислокации, т.е. происходило поочередное эстафетное перемещение атомов на малое расстояние, в результате которого дислокация пересекла весь кристалл. Развитие сдвига в кристалле при скольжении в нем краевой дислокации помогает понять следующая аналогия – передвигание ковра большого размера: если пытаться тянуть ковер за край, то передвижение дается ценой гораздо больших усилий, чем в случае, когда складку, сделанную с одного края ковра, постепенно перемещают до противоположного конца. **Под действием одних и тех же сдвигающих напряжений <u>дислокации различного</u> знака движутся <u>в противоположных направлениях</u>. Скольжение краевой дислокации не обусловлено диффузионными перемещениями атомов и может происходить при каких угодно низких температурах. Скольжение всегда происходит по плоскости, в которой находится и линия дислокации, и вектор сдвига.** 



#### Выбор плоскости скольжения

| Counted Structure Clin Blace Clin Direct |   |                                      |
|--|---|--------------------------------------|
| crystal octoctare                        | any mane  | ship birection                       |
| BCC metals                               | {110}<br>{112}<br>(123)                               | (111)                                |
| FCC metals<br>HCP metals                 | (111)<br>(0001)<br>(1120)<br>(10T0)<br>(10T1)<br>Note | (110)<br>(100)<br>(110)<br>or (1120) |
| MgO, NaCl (ionic)<br>Silicon (covalent)  | (110)<br>(111)  | (110)<br>(110)                       |

Note: These planes are active in some metals and alloys or at elevated temperatures.



Fig. 2.33 Translation gliding in the <110> direction and on (a) the {110} plane and (b) the {100} plane for crystals with the rocksalt structure. {110} <110> glide is preferred.



# Переползание КД

При перемещении по нормам к плоскости скольжения краевая дислокация попадает в новые атомные плоскости, параллельные той в которой она находилась ранее. Механизм такого перемещения называется переползанием. Он принципиально отличается от механизма скольжения. Рассмотрим перемещение краевой дислокации из своей плоскости скольжения в вышележащую соседнюю плоскость. Для этого необходимо, чтобы цепочка атомов на кромке экстраплоскости отделилась от экстраплоскости и «ушла» вглубь кристалла. Такое «растворение» кромки экстраплоскости, называемое «положительным переползанием», является диффузионным процессом. Здесь возможно два варпанта:

- при подходе вакансий к краевой дислокации атомы с кромки экстраплоскости перемещаются в соседние вакантные места
- атомы с кромки переходят в междоузлия и диффундируют от дислокации Как правило в металлах первый варпант более предпочтителен.

Перемещение положительной краевой дислокации вниз в соседнюю плоскость означает, что к краю экстраплоскости присоединился один атомный ряд. Такая достройка экстраплоскости (отрицательное переползание) также может проходить двумя путями:

- присоединение межузельных атомов, диффундирующих к дислокации
- присоедлнение соседних атомов, находящихся в регулярных позициях, с одновременным образованием вакансий, которые затем мигрируют в глубь кристалла





#### Переползание краевой дислокации



### Особенности переползания КД

Таким образом, перемещение краевых дислокаций по нормам к своей плоскости скольжения осуществляется путем диффузионного перемещения атомов (к дислокации или от нее), именно этим она принципиально отличается от скольжения дислокации. Переползание – неконсервативное движение и происходит путем переноса массы. Поскольку диффузия – термически активируемый процесс, то скорость переползания зависит от температуры. В то время, как скольжение краевых дислокаций легко протекает при любой температуре, переползание происходит с заметной скоростью лишь при сравнительно высоких температурах. Кроме того: скорость переползания зависит не только от температуры, но и от концентрации точечных дефектов, направленное перемещение которых по сути и обеспечивает переползание.

Переползание краевой дислокации вызывает деформацию кристалла: уход атомов с кромки экстраплоскости вызывает локальное смещение, а «достраивание» экстраплоскости – локальное растяжение кристалла. Прорастание экстраплоскости в глубь кристалла приводит к его изгибу. При этом приложенные сжимающие напряжения стремятся уменьщить экстраплоскость, а растятивающие способствуют ее росту.



# Пороги КД

Реально отделения или присоединения ряда атомов ко всей экстраплоскости одновременно не происходит. Перенос массы к кромке экстраплоскости или от нее происходит путем миграции отдельных вакансий (межузельных атомов) или небольших по величине ассоциатов (комплексов). Поэтому дислокация переползает в новую плоскость скольжения не одновременно по всей длине, а по частям. Т.е. когда комплекс вакансий «осядет» на кромке экстраплоскости, здесь образуются ступеньки ли пороги дислокации. Этот процесс образования порогов термически активируемый. В условиях термодинамического равновесия при T = const число порогов на единице длины краевой дислокации

 $n = n_0 \exp(-E_n/kT)$ 

Еп- энергия образования порога

<u>п</u>о – число атомов на единицу длины дислокации

Таким образом, в реальном кристалле переползание дислокации состоит в зарождении порогов и движении их вдоль линии дислокации. Когда к порогу присоединяется вакансия, порог смещается вдоль кромки экстраплоскости. Энергия активации переползания: E = E<sub>n</sub>+E<sub>g</sub>, E<sub>g</sub> – энергия активации самодиффузии



#### Винтовые дислокации

Понятие винтовой дислокации в физику твердого тела ввел в 1939 г. Бюргерс. Если до сдвига кристалл представлял собой набор параллельных горизонтальных атомных плоскостей, то после сквозного сдвига он превратился в одну атомную плоскость, закрученную в виде геликона (винтовой лестницы). После сдвига вдали от границы сдвига решетка остается совершенной, а вблизи тянется область несовершенства. В одном измерении ее размер макроскопический, в двух других - микроскопический (несколько периодов решетки). Такая несовершенная область вдоль границы зоны сдвига называется винтовой дислокацией. Винтовая дислокация может быть правой (как резьба на винте): линию дислокации от верхнего горизонта к нижнему следует обходить по спирали по часовой стрелке. Если наоборот, то винтовая дислокация - левая. Правую винтовую дислокацию нельзя превранить в левую простым переворотом кристалла - только зеркальным отражением (в отличие от краевой дислокации). Кроме того, в отличие от краевой дислокации, которая всегда перпендикулярна вектору сдвига, винтовая дислокация параллельна вектору сдвига. Винтовая дислокация может образоваться при сдвиге по любой кристаллографической плоскости, содержащей границу зоны сдвига. поэтому она не определяет однозначно плоскость сдвига.



# КД и ВД





# Трехмерный характер ВД



Расположение атомов в области винтовой дислокации



#### Развитие спиралей



Развитие спиралей роста вокруг дефектов – винтовых дислокаций. Полигонизация спиралей зависит от пересыщения и индекса грани.



## Жидкофазная эпитаксия



Реальная структура твердого тела

# Перемещение ВД

 винтовая дислокация перемещается на один период решетки вправо в результате передвижения атомов только внутри области несовершенства. Атомы вне – остаются на своих местах.

 Винтовая дислокация переместилась на один период решетки вследствие передвижения атомов внутри ядра дислокации всего лишь на доли периода решетки (в этом винтовая дислокация аналогична краевой дислокации)

3) В области ядра винтовой дислокации атомы смещаются в направлении действующих на них сил, а сама дислокация перемещается периендикулярно этому направлению (в отличие от краевой дислокации)

Таким образом, при продвижении винтовой дислокации слева направо область зоны сдвига постепенно распространяется на всю ширину кристалла.



#### Поперечное скольжение

Винтовая дислокация не определяет однозначно плоскость сдвига, поэтому винтовая дислокация в принципе может скользить в любой кристаллографической плоскости, которая содержит линию дислокации и вектор сдвига. В отличие от краевой дислокации, винтовая дислокация может переходить из одной атомной плоскости в другую без переноса массы - скольжением. Если на пути движения винтовой дислокации в встретился барьер, тогда винтовая дислокация начнет скользить в другой атомной плоскости, находящейся под углом к первоначальной плоскости скольжения. Этот процесс называется поперечным скольжением. Пройдя некоторый путь в плоскости поперечного скольжения и удалившись от барьера, винтовая дислокация может перейти в атомную плоскость, параллельную первоначальной плоскости скольжения. Этот процесс называют двойным поперечным скольжением. Многократное подобное повторение называется множественным поперечным скольжением. Кроме барьеров, одна из возможных причин поперечного скольжения - изменение вектора приложения напряжения. В отличие от краевой дислокации винтовая дислокация не может перемешаться с помощью диффузионного механизма.



#### Смешанная дислокация

Дислокация не может закончиться внутри кристалла, не соединяясь с другой дислокацией. Это следует из того, что граница зоны сдвига всегда является замкнутой линией. Часть этой границы может проходить по внешней поверхности кристалла. Следовательно, линия дислокации или замыкается внутри кристалла или должна оканчиваться на его поверхности. В общем случае в плоскости скольжения линия дислокации является гладкой кривой. При этом отдельные малые участки этой кривой имеют краевую или винтовую ориентацию, а большая ее часть не перпендикулярна и не параллельна вектору сдвига. В последнем случае мы имеем дело с дислокацией смещанной ориентации.



# Сдвиг за счет деформации





При скольжении смещания АС через несь кристалл верхным часть его сдвинулась относительно пижней на одно межатомное расстояние



### Дислокационные петли

Линия смешанной дислокации может оканчиваться на гранях кристалла. Однако она может образовывать и замкнутые плоские петли внутри кристалла. При этом отдельные участки дислокационной петли имеют чисто краевую орнентацию или чисто винтовую, а большая часть – смещанную орнентацию. Как и любая дислокация, плоская петля смешанной дислокации является границей зоны сдвига. При этом, если вектор сдвига находится в плоскости петли, то петля отделяет область плоскости скольжения внутри нее, где сдвиг уже прошел, от области, лежащий вне петли и еще не охваченной сдвигом. Скольжение развивается в этом случае при расширении петли. Возможен и противоположный случай, когда область, где сдвиг уже прошел, находится вне петли дислокации. Скольжение в этом случае развивается при сужении петли. <u>Дислокационные</u> петли играют важную роль в процессах пластической деформации.

Из-за наличия участков винтовой ориентации дислокационная петля может совершать поперечное скольжение. Т.к. винтовая дислокация легко переходит из одной плоскости скольжения в другую, то в общем случае и линия смешанной дислокации, и поверхность скольжения не лежат в одной плоскости.



# Вектор Бюргерса

Главной количественной характеристикой дислокащии является вектор Бюргерса. Вектор Бюргерса - это мера искаженности кристаллической решетки, обусловленная присутствием в решетке дислокации. Вектор Бюргерса определяет энергию дислокации. действующие на дислокащию силы, величину связанного с дислокацией сдвига, влияет на подвижность дислокации. Если дислокация вводится в кристалл чистым сдвигом, то вектор сдвига и является вектором Бюргерса. Вектор сдвига определяет величину и направление смещений атомов в той области, где сдвиг уже произошел, т.е. определяет степень искаженности решетки, связанную с присутствием дислокации, введенной в кристалл путем сдвига. Однако дислокация далеко не всегда вызывается сдвигом. Кроме того, не все пипы дислокаций можно определить через вектор сдвига. Поэтому более общим является определение вектора Бюргерса не как вектора сдвига, а как меры искаженности кристаллической решетки. Для того, чтобы оценить степень искаженности решетки, вызванной образованием дислокации, необходимо сравнить несовершенный кристалл, содержащий дислокацию, с совершенным кристаллом. Для этого строят так называемый контур Бюргерса. Контуром Бюргерса называется замкнутый контур произвольной формы, построенный в реальном кристалле путем последовательного обхода дефекта от атома к атому в совершенной области кристалла.





#### Контур и вектор Бюргерса



# Контур Бюргерса

Сумма всех упругих смещений, накопившаяся при обходе по контуру Бюргерса ABCD и проявляется в виде разомкнутости (невязки), когда соответствующий контур строят в совершенном кристалле. Поэтому <u>вектор Бюргерса</u>, замыкающий в совершенном кристалле контур Бюргерса, <u>является мерой</u> той <u>искаженности решетки</u> в несовершенном кристалле, <u>которая вызвана дислокацией</u>. Величина вектора Бюргерса не зависит от того, насколько контур Бюргерса удален от дислокации. Чем дальше от дислокации мы располагаем этот контур, тем меньше упругие смещения атомов в совершенной области, но тем длиннее контур, и, следовательно, сумма всех упругих смещений, накопившаяся при его обходе, неизменна.



# Свойства вектора Бюргерса

 направление вектора Бюргерса зависит от направления обхода по контуру Бюргерса, т.е. в понятии вектор Бюргерса содержится неопределенность, соответствующая углу 180°. Однако это не является серьезным недостатком, т.к. сущность этой неопределенности сводится к тому, что, например, в рассматриваемом нами ранее примере пробег краевой дислокации через весь кристалл вызвал сдвиг верхней половины кристалла влево относительно нижней или, что то же самое, сдвиг нижней половины вправо относительно правой половины.

 Вектор Бюргерса нормален к линии краевой дислокации и параллелен линии винтовой дислокации. Вдоль линии смешанной дислокации угол между ней и вектором Бюргерса в разных (•) имеет разную величину

У дефектов недислокационного пипа вектор Бюргерса равен нулю.

4) Вектор Бюргерса одинаков вдоль всей линии дислокации, т.е. вектор Бюргерса является инвариантом дислокации. Это следует из того, что при смещении контура Бюргерса вдоль линии дислокации он все время будет оставањся эквивалентным исходному контуру (при условни, что он всеми своими точками не выходит из совершенной области решетки, т.е. не пересекает другие несовершенства). Более того, вектор сдвига, <u>создающего криволинейную смешанную дислокацию, имеет одну</u> величику и одно направление для всего кристалда.

 Из инварпантности вектора Бюргерса вытекает важное следствие: дислокация не может обрываться внутри кристалла

 6) Вектор Бюргерса и линия дислокации однозначно определяют возможную плоскость скольжения.



#### Причины формирования дислокаций

Образование дислокаций не связано с термической активацией (слишком велика энергия дислокации). Возникновение дислокаций связано с различного рода деформациями.

<u>Сразу после кристаллизации</u> кристаллы содержат, как правило, большое количество дислокаций *⇒* они могут <u>возникать у фронта кристаллизации или в</u> процессе охлаждения:

- 1) винтовая дислокация роста (трудность образования двумерного зародыша)
- наследуемость при гетерогенном зародышеобразовании
- возникновение напряжений (релаксация в виде дислокаций) эпитаксиальный

#### рост - дислокации несоответствия (структурные дислокации)

- чем больше степень несоответствия, тем выше плоскость дислокаций
- сегрегация примесей ⇒ напряжение ⇒ дислокации
- 4) случайности при росте → мозанчная структура (субзерна слегка дезорнен пированы, может быть изгиб ветви дендрита) → срастание → дислокации 5) ваканспонный механизм (захлопывание вакансионного диска)
- б) зарождение при концентрации напряжений в отдельных участках кристалла (включения...)



# Обнаружение дислокаций

- Электронная микроскопия
- Ямки травления
- Уширения рентгеновских пиков



#### Ямки травления











20<sup>0</sup> – поворотная граница в бикристалле золота





Реальная структура твердого тела

#### МГУ им.М.В.Ломоносова Факультет Наук о Материалах

Формирование системы инновационного образования



# «Реальная структура твердого тела»

Лекция 4. Дислокации и дислокационные реакции.

goodilin@inorg.chem.msu.ru fmg.inorg.chem.msu.ru 939-47-29

Москва 2006





Реальная структура твердого тела

# Архитектура дислокаций



Схема расположения атомных плоскостей в идеальном кристалле (a), в кристалле с краевой (б) и с винтовой (в) дислокациями



# КД и ВД



Контур и вектор Бюргерса



# Сравнение КД и ВД

| Параметр                           | Краевая дислокация  | Винтовая дислокация   |
|------------------------------------|---|---|
| Вектор Бюргерса и линия дислокации | Перпендикулярен   | Параллелен  |
| Характер                           | Двумерный   | Трехмерный  |
| Симметрия                          | Положительные и<br>отрицательные  | Левые и правые  |
| Скольжение                         | По плоскости скольжения,<br>бездиффузионно, нет<br>термической активации                        | Легкий переход из одной<br>плоскости в другую,<br>поперечное скольжение, не |
| Переползание                       | Перпендикудярно кромке<br>КД, диффузия точечных<br>дефектов, термически<br>активируемый процесс | имеет смысл говорить о<br>переползании                                      |



#### Плоскость скольжения

Рассмотрим две соседние атомные плоскости I и II с межплоскостным расстоянием «а». При перемещении плоскости I относительно плоскости II в направлении  $\vec{b}$  каждый атом смещающейся плоскости периодически после смещения на величину b попадает в равновесные положения, не отличимые от исходных. В положении равновесия энергия атомов минимальна, а при смещении плоскости I из положения равновесия на расстояние b/2 эта энергия достигает максимума. Сила межатомного взаимодействия двух плоскостей вначале (при смещениях x < b/2) мешает удалению плоскости I от положения равновесия, а затем (при x > b/2) способствует приближению этой плоскости к новому положению равновесия. При x = b/2 эта сила, меняя знак, обращается в нуль.



#### Оценочные величины

В первом приближении примем, что сила сдвига плоскости I и соответствующее касательное напряжение изменяются в зависимости от смещения по синусонде:

$$\tau = k \sin \frac{2\pi x}{b}$$

При смещении x = b/4 сила сдвига проходит через максимум, соответствующий искомому напряжению сдвига. Постоянную к можно определить, рассматривая малые смещения, в области, которых sin  $\frac{2\pi x}{h} \approx \frac{2\pi x}{h}$  и зависимость касательного напряжения от смещения подчиняется закону Гука т = G • γ, где G - модуль сдвига, а γ - угол сдвига (относительный сдвиг), для малых деформаций  $\gamma \approx \operatorname{tg} \gamma = \frac{x}{a}$ . Таким образом  $\tau = k \ \frac{2\pi x}{b} =$  $\frac{Gx}{d}$ , следовательно, k =  $\frac{b}{a} \cdot \frac{G}{2\pi}$ , поэтому  $\tau = \frac{b}{a} \cdot \frac{G}{2\pi} \cdot \sin \frac{2\pi x}{b}$  $\tau_{\rm kp} (\text{прн } x = b/4) = \frac{b}{a} \cdot \frac{G}{2\pi} \cdot \text{T.K. } \underline{b} \approx \textbf{a}, \text{ to } \left| \tau_{\rm kp} \approx \frac{G}{2\pi} \right|$ 



# Структуры





Реальная структура твердого тела
# Графическое изображение





# Запись вектора Бюргерса

Вектор Бюргерса записывается следующим образом: если вектор  $\overline{b}$  по трем координатным осям х,у и z имеет составляющие  $b_x$ ,  $b_y$  и  $b_z$ , то

$$\overline{b} = [\mathbf{b}_{\mathbf{x}} \, \mathbf{b}_{\mathbf{y}} \, \mathbf{b}_{\mathbf{z}}]$$

Величина вектора Бюргерса или, как часто говорят, его мощность, определяются при этом как:

$$\mathbf{b} = *\mathcal{F} * = \sqrt{b_x^2 + b_y^2 + b_z^2}$$

За направления осей х, у, z обычно принимают кристаллографические направления ребер элементарной ячейки данной решетки. В случае кубической решетки составляющие по осям b<sub>z</sub>, b<sub>y</sub> и b<sub>z</sub> можно выразить через период элементарной ячейки "а". Этот период войдет в общий наибольший делитель n\*a (n – целое число). Тогда

 $\overline{b} = n a [u,v,w]$ 

ц.v., w – целые числа, а [u,v,w] – символ кристаллографического направления вектора Бюргерса. его мощность

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

### Изображения векторов Бюргерса

Рассмотрим форму записи трех векторов Бюргерса  $\overline{b_1}$ ,  $\overline{b_2}$  и  $\overline{b_3}$  в примитивной кубической решетке. Для вектора  $\overline{b_1}$  составляющие по осям:  $\mathbf{b_{1z}} = 0$ ,  $\mathbf{b_{1y}} = \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b_{1z}} = 0 \Rightarrow \overline{b_1} =$ [0a0] = a[010]. Это значит, что направлением вектора  $\overline{b_1}$  является кристаллографическое направление [010], а его мощность равна:

$$\mathbf{b}_1 = a\sqrt{0+1^2+0} = \mathbf{a}$$
  
Для вектора  $\overline{b}_2 : \mathbf{b}_{2x} = \mathbf{a}, \mathbf{b}_{2y} = \mathbf{a}, \mathbf{b}_{2x} = 0 \Longrightarrow \overline{b}_2 = [\mathbf{a}\mathbf{a}\mathbf{0}] = \mathbf{a}[\mathbf{1}\mathbf{1}\mathbf{0}]$   
 $\mathbf{b}_2 = a\sqrt{1^2+1^2+0} = \mathbf{a}\sqrt{2}$ 

Для вектора Б<sub>3</sub> :

$$b_3 = [aaa] = a[111]$$
  
 $b_3 = a\sqrt{3}$ 



Элементарные ачейки о. ц. к. решетки: а — стрелки – векторы Бюргерса сдиничных дислокаций: б — иунктирный тре-

6 — пупктирный треугольник—плоскость скольжения (112)

## Мощность дислокаций

Часто вектор Бюргерса являлся одним из трансляционных векторов решетки, характеризующих тождественную трансляцию, т.е при однократном смещении дислокации полностью восстанавливается исходная конфигурация атомов в пространстве. В случае примитивной кубической решетки тождественную трансляцию обеспечивают передвижения дислокаций с вектором Бюргерса а <100>, а <110> и a<111>. Такие дислокации называются единичными, однако можно себе представить, у которых вектор Бюргерса в целое число раз больше единичного: n a <100>, n a <110>, n a<111>. Такие дислокации называются дислокациями п-кратной мощности.



#### Частичные дислокации

При мошности вектора Бюргерса больше единицы энергия искажения решетки очень велика, и такая дислокация п-кратной мошности будет весьма неустойчива. Поэтому она будет стремиться разделиться на п единичных дислокаций. Например, вместо одной дислокации вблизи краев двух соседних экстраплоскостей образуются две отдельные дислокации, каждой из которых будет соответствовать только одна экстраплоскость. Единичные дислокации с вектором Бюргерса a <100>, a <110> и a<111> имеют разную энергию. В реальном кристалле преобладают дислокации с минимальной энергией, т.е. с наименьшим вектором Бюргерса. В случае примитивной кубической решетки – это дислокации с вектором Бюргерса а <100>. Дислокации (единичной и пкратной мощности), обеспечивающие при пробеге через кристалл тождественную трансляцию решетки, называются <u>полными</u>. Дислокации с такими векторами Бюргерса, что перемещение их не приводит к тождественной трансляции в зонс сдвига, хотя и обеспечивает новое механически стабильное положение атомов, называют неполными или частичными. При этом (очень важно) вектор Бюргерся этих дислокаций и соответствующая энергия меньше, чем у единичной дислокации минимальной мощности в данной решетке.



#### Вектора частичных дислокаций



Векторы Бюргерса единичных дислокаций ( $\overline{b}_1$ ,  $\overline{b}_6$ ) и частичных дислокаций Шокли ( $\overline{b}_2$ ,  $\overline{b}_3$ ,  $\overline{b}_4$ ) в г. ц. к. решетке: a — элементарная ячейка; 6 — плоскость (111);  $\overline{b}_1 = \frac{a}{2}$  [011];  $\overline{b}_2 = \frac{a}{6}$  [121];  $\overline{b}_4 = \frac{a}{6}$  [211];  $\overline{b}_6 = \frac{a}{2}$  [10]

# Дефекты упаковки



# Типы частичных дислокаций



Частичные дислокации Шокли создавались несквозным сдвигом в плоскости плотнейшей упаковки, когда возникавший дефект упаковки оканчивался внутри кристалла. Его границей внутри кристалла и была частичная дислокация Шокли с вектором Бюргерса, лежащим в плоскости дефекта упаковки.

Если в г. ц. к. решетке удалить часть плотноупакованного слоя и ликвидировать образовавшуюся «щель», сблизив по нормали соседние плотноупакованные слои, то возникнет дефект упаковки вычитания. Граница его внутри кристалла — линейное несовершенство, называемое частичной дислокацией Франка



### Растянутые дислокации



Растянутая краевая дислокация в г. п. и г. ц. к. решетках:  $d_0$  — ширина дефекта упаковки;  $\overline{b}_1 = \frac{1}{3}$  [1210] или  $\frac{a}{2}$  [011]

## Описание

Лве частичные дислокации Шокли, связанные между собой полосой дефекта упаковки, называют растянутой дислокацией. Т.к. единичная дислокация, стремясь уменьшить энергию, самопроизвольно расцепляется на две частичные дислокации, соединенные дефектом упаковки, то растянутую дислокацию называют также расщепленной. Энергия растянутой дислокации равна сумме энергий двух частичных дислокаций, энергии их упругого отталкивания и энергии дефекта упаковки. Т.к. с дефектами упаковки связан избыток энергии, то дефект упаковки стремится уменьшить свою площадь. Энергия, приходящаяся на единицу площади дефекта упаковки, является поверхностным натяжением. Поверхностное натяжение у стремится стянуть частичные дислокации, преодолевая силу их упругого отталкивания. Поверхностное натяжение дефекта упаковки не зависит от расстояния между частичными дислокациями, а сила их упругого отталкивания F уменьшается с увеличением расстояния d между ними. Следовательно, при определенном расстоянии d устанавливается равновесне силы, стягивающей дислокации и силы упругого отталкивания. Такое равновесное состояние между частичными дислокациями называют шириной

растянутой дислокации:  $d_0 = K \frac{Gb_2b_3}{2}$ .





Дислокация повышает энергию кристалла. Она – центр поля внутренних напряжений, убывающих с увеличением расстояния от дислокации. В ядре дислокации смещения атомов настолько велики, что рассчитать энергию внутри единичной дислокации с помощью обычных методов теории упругости не удается. За пределами единичной дислокации деформации решетки можно описать линейными уравнениями теории упругости и, соответственно, легко вычислить поле напряжений и энергию.



## Запасенная энергия

Рассмотрим случай винтовой дислокации. Для оценки ее энергии введем допущение, что в процессе ее образования кристалл ведет себя как упругое изотропное твердое тело. Мы уже знаем, что для образования винтовой дислокации необходимо создать в идеальном кристалле несквозной разрез и сдвинуть две части кристалла относительно друг друга по плоскости надреза на некоторую величину «b». Этот сдвиг происходит под действием касательных сил и соответствующих напряжений в плоскости надреза. Работа, совершаемая этими силами для создания смещения «b», равна энергии винтовой дислокации:

$$E_{\phi} = \int \frac{\tau}{2} dS * b$$

т – касательное напряжение, вызывающее сдвиг на величину b.

В период сдвига напряжение линейно возрастает от 0 до т, значит, в расчетах энергии сдвига (энергии винтовой дислокации) необходимо брать среднюю за весь период т

сдвига величину касательного напряжения, равную  $\frac{r}{2}$ . Произведение этого напряжения на

площадь dS, по которой происходит сдвиг, дает силу сдвига, а произведение силы сдвига на величину смещения дает искомую работу сдвига. Однако касательные напряжения на убъвают с увеличением расстояния от ядра дислокации, следовательно, необходимо брать интервал касательных напряжений по всей плоскости сдвига.





# Энергия дислокации

Для расчета касательного напряження мысленно разделим кристалл на ряд цилиндрических слоев с общей осью. Возьмем один такой слой с радиусом г и толщиной dr, разрежем его вдоль образующей цилиндра l с одной стороны и сместим на величину b одну часть по отношению к другой. При условии, что толщина слоя мала, величина силы, препятствующей этому смещению, не изменится, если цилиидрический слой развернуть в плоскую пластину.

Для малых сдвиговых деформаций справедлив закон Гука:

$$r = \frac{Gb}{2\pi r}$$

где G - модуль сдвига.

Это касательное напряжение т действует на площади dS=l d r, следовательно,

$$E_{\delta} = \int \frac{\tau}{2} dS^* b = \int \frac{Gb^2 l}{4\pi r} dr = \frac{Gb^2 l}{4\pi} \int_{r_0}^{r_0} \frac{dr}{r} \implies E_{\delta} = \frac{Gb^2 l}{4\pi} \ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right)$$

G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, l – длина дислокации, r<sub>0</sub> – радиус ядра дислокации (несколько межатомных расстояний), r<sub>1</sub> – расстояние, на которое распространяется упругая деформация от дислокации.



# Общая формула

#### При оценке величины E<sub>d</sub> в реяльных кристалля значение r<sub>1</sub> принимают равным половине среднего расстояния между соседними дислокациями.

От г<sub>0</sub> логарифм в этой формуле зависит очень слабо. Таким образом, для наиболее типичных значений г<sub>1</sub> и г<sub>0</sub> можно записать

$$E_{\delta} = \alpha G b^2 l$$

 $\alpha = 0, 5-1, 0.$ 



## Общие замечания

 Энергия дислокации зависит от вектора Бюргерса, характеризующего степень искаженности решетки, и от модуля сдвига, являющегося характеристикой сил межатомных связей. Чем больше G, тем сильнее межатомные силы сопротивляются смещению атомов, т.е. больше накапливается упругая энергия

2) Различные оценки показывают, что потенциальная энергия ядра дислокации по порядку величины не превышает 1/10 энергии, связанной с упрутой деформацией за пределами ядра дислокации. Вследствие неопределенности расчетов общую энергию дислокации считают равной астрабование в реальных кристаллах большинства металлов энергия винтовых дислокаций колеблется от 3 до 10 эВ в расчете на одно межатомное расстояние вдоль линии винтовой дислокации.

3) Расчет энергии краевой дислокации более сложен, т.к. поле напряжений вокруг нее не обладает цилиндрической симметрией, как поле винтовой дислокации, т.е. поле напряжений имеет угловую зависимость. Однако и в случае краевой дислокации оценочный расчет приводит к аналогичному результату: энергия краевой дислокации пропорциональна модулю сдвига и квадрату вектора Бюргерса.

4) Увеличение длины дислокации приводит к росту ее упругой энергии. Поэтому линия дислокации ведет себя как упругая струна – всегда стремится сократить свою длину. Энергию дислокации, приходящуюся на единицу ее длины, называют линейным натяжением: T = αGb<sup>2</sup>. Сила линейного нагяжения направлена вдоль линии дислокации.

5) Энергия дислокации, приходящаяся на единицу ее длины, не является константой. Она зависит от типа дислокации, расстояния до соседних дислокаций и до поверхности кристалла и от других факторов.



# Взаимодействие дислокаций

Вокруг дислокации кристаллическая решетка деформирована и имеется поле упругих напряжений, которое является источником силы, действующей на соседнюю дислокацию. Так же, как и в случае действия внешних сил, приложенных к поверхности кристалла, внутренние напряжения от одной дислокации обусловливают наличие силы, действующей на единицу длины другой дислокации и равной произведению вектора Бюргерса на составляющую касательного напряжения в направлении этого вектора. Пользуясь формулами теории упругости изотропных сред, можно определить напряжения в любой точке вокруг дислокации (за пределами ее ядра) и рассчитать силу действия этой дислокации на другую. Можно выделить восемь областей, при переходе через границу которых меняется знак напряжений. Поле напряжений вокруг краевой дислокации не обладает цилиндрической симметрией (с одной стороны от плоскости скольжения – растяжение, с другой – сжатие). Для анализа сил взаимодействия дислокаций наиболее важны касательные напряжения, действующие в плоскости скольжения.



# Поле напряжений





### Сила взаимодействия



Силы отталкивания (+f) и притяжения (-f) краевых дислокаций в парал. лельных плоскостях скольжения:

а — одноименные дислокации: б — разноименные дислокации: х — расстояние между дислокациями в направлении плоскости скольжения: у — расстояние между плоскостями

$$f = \beta G b^2 \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

скольжения

$$f = -\beta G b \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

<u>х</u> – координата в направлении вектора Бюргерса

у - координата в направлении, перпендикулярном плоскости скольжения

G - модуль сдвига

$$\beta - const = \frac{1}{2\pi(1-\mu)}$$
, где  $\mu$  – коэффициент Пуассона

b - вектор Бюргерса

# Характер взаимодействия

Сложный характер зависимости силы взаимодействия дислокаций обусловлен асимметрией поля напряжений. Началом координат для этой кривой является точка А, от которой вверх отложены значения +f, соответствующие отталкиванию, а вниз - f, соответствующие притяжению. Вправо от точки А отложено расстояние между дислокациями в направлении скольжения. Чем примечательна эта зависимость: в точке В х=у и ⇒ f=0. Правее точки В х>у и f>0, т.е. одноименные краевые дислокации взаимно отталкиваются. Левее точки x<у и f<0, т.е. дислокации на относительно близких расстояннях притягиваются. Это притяжение – результат низкой симметрии поля напряжений вокруг краевой дислокации. Сила взаимодействия одноименных краевых дислокаций равна нулю и в точке А. Причем в точке В равновесие неустойчиво, т.к. небольшое отклонение от нее вправо или влево приводит к возникновению силы, стремящейся удалить или приблизить дислокацию. В точке А равновесие устойчиво небольшое отклонение приводит к возникновению силы, стремящейся вернуть дислокации в точку А. Таким образом, краевые дислокации одного знака, расположенные одна над другой – механически устойчивая конфигурация.



### Устойчивые конфигурации



Горизонтальный ряд краевых дислокаций



Вертикальный ряд красвых дислокаций



## Полигонизация



# Варианты взаимодействия

При x>y f<0 разноименные дислокации взаимно притягиваются. При x<y f>0 они отталкиваются. При x=0 и x=y, f=0. Однако в отличие от случая разноименных дислокаций в точке A равновесие неустойчиво (небольшое отклонение стремится удалить дислокацию). В точке B равновесие устойчиво – отклонение вправо или влево приводит к возникновению силы, стремящейся вернуть дислокацию в точку B. Таким образом, линия, соединяющая разноименные дислокации, образующие устойчивую конфигурацию, находится под углом 45° к плоскости скольжения.

Если разноименные краевые дислокации находятся в одной плоскости скольжения, то между ними действует только сила взаимного притяжения, обратно пропорциональная расстоянию между ними. Когда сближающиеся в одной плоскости скольжения краевые дислокации разного знака подходит вплотную одна к другой, они взаимно уничтожаются: происходит слияние двух экстраплоскостей в одну полную атомную плоскость.

Если разноименные краевые дислокации находятся в соседних, разделенных одним межатомным расстоянием, плоскостях скольжения, то после их сближения образуется цепочка вакансий между кромками экстраплоскостей или цепочка межузельных атомов, оказавшаяся «линией» при слиянии экстраплоскостей в одну полную плоскость. При увеличении расстояния между плоскостями скольжения притяжение разноименных краевых дислокаций переходит в рассмотренное выше взаимное отталкивание на коротких расстояниях вдоль плоскости скольжения.



#### Разноименные дислокации



костях скольжения



# Дислокационные реакции

Полная дислокация может расщепляться (диссоци<br/>ировать) на частичные:  ${\cal E}_1={\cal E}_2+{\cal E}_3$ 

Частичные дислокации могут объединяться в полную:

 $\overline{b}_1 + \overline{b}_2 = \overline{b}_3$ 

Две (или больше) частичные дислокации могут рекомбинировать, давая две (или больше) другие частичные дислокации:

 $\overline{b}_1 + \overline{b}_2 = \overline{b}_3 + \overline{b}_4$ 

Сумма векторов Бюргерса исходных дислокаций должна быть равна сумме векторов Бюргерса дислокаций, получающихся в результате реакции. Кроме того, дислокационные реакции подчиняются энергетическому критерию Франка: реакция возможна только в том случае, если сумма квадратов векторов Бюргерса исходных дислокаций больше суммы квадратов векторов Бюргерса дислокаций, являющихся результатом реакции. Критерий Франка основывается на двух положениях:

1. энергня дислокации пропорциональна квадрату вектора Бюргерса

2. реакция должна приводить к уменьшению энергии системы

С помощью критерия Франка также легко объяснить неустойчивость полной дислокации n-кратной мощности (*nБ*) и распад ее на n единичных дислокаций с вектором Бюргерса Б, n<sup>2</sup>b<sup>2</sup> > nb<sup>2</sup> (всегда!)



# Тетраэдр Томпсона



Ó

Расположение стандартного тетраэдра Томпсона в элементарной ячейке г. ц. к. решетки



# Описание

Вектор Бюргерса характерных дислокаций в ГЦК решетке принято представлять, используя специальное геометрическое построение – стандартный тетраэдр Томпсона. Состоит из четырех равносторонних треугольников – плоскости {111} Вершины совпадают с узлами ГЦК решетки четырех соседних атомов Ребра – вдоль кристаллографических направлений <110>

Ребра АВ, ВС... – всевозможные вектора Бюргерса единичных дислокаций  $\frac{a}{2}$ <110> Боковые грани – все плоскости скольжения {111}  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  – центры тяжести треутольных граней, противоположных вершинам А, В, С, D. ... $\alpha$  в плоскости ВСD и т.д...... Отрезки типа Аδ,  $\delta$ С ...– всевозможные вектора Бюргерса  $\frac{a}{6}$ <112> частичных дислокаций Шокли. Отрезки типа Dδ, А $\alpha$  ... всевозможные вектора Бюргерса  $\frac{a}{3}$ <111> частичных дислокаций Франка.

## Использование тетраэдра Томпсона

Расщепление единичной дислокации на 2 дислокации Шокли:

 $AC = A\delta + \delta C$ 

реакция происходит в плоскости ABC, т.е. (111)

в этой же плоскости возможна реакция расщепления единичной дислокации AB:

AB = A
$$\delta$$
 +  $\delta$ B или  $\frac{a}{2}$  [ $\overline{1}10$ ] =  $\frac{a}{6}$  [ $\overline{1}2\overline{1}$ ] +  $\frac{a}{6}$  [ $\overline{2}1\overline{1}$ ]

 $D\delta + \delta C = DC$ 

Реакция объединения дислокации Франка и дислокации Шокли с образованием единичной дислокации. Dô, ôC и BC – не линии дислокаций, а их вектора Бюргерса. Дислокация Франка с вектором Бюргерса Dô и связанный с ней дефект упаковки лежит в плоскости ABC. В этой же плоскости находится линия дислокации Шокли (вектор Бюргерса ôC) и связанный с ней дефект упаковки). Вектор Бюргерса образовавшейся единичной дислокации DC не лежит в плоскости ABC, следовательно, эта дислокация может скользить только в плоскостях ADC и CDB.

DA + Aδ = Dδ – объединение единичной дислокации и дислокации Шокли из разных плоскостей скольжения в дислокацию Франка (образуется в плоскости ABC).  $\frac{a}{2}[101] + \frac{a}{6}[12\overline{1}] = \frac{a}{3}[111], <u>По критерию Франка:</u> <math>\left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 + \left(\frac{a\sqrt{6}}{6}\right)^2 > \left(\frac{a\sqrt{3}}{3}\right)^2, \frac{2}{3}a^2 > \frac{1}{3}a^2$ 



# Сложные взаимодействия

Рассмотрим встречу двух растянутых дислокаций, движущихся в пересекающихся плоскостях скольжения. Пусть в плоскостях ADC (т.е. (П1)) находится расщепленная дислокация AD, состоящая из частичных дислокаций Шокли Dβ и βA, соединенных дефектом упаковки. При встрече головных дислокаций βA и Aδ по линии пересечения [01]) они образуют новую частичную дислокацию: βA + Aδ = βδ, вектор Бюргерса этой

дислокации  $\beta\delta$  – в направлении [011] его величина  $\frac{1}{3}$  DB  $\Rightarrow \frac{1}{3}\frac{a}{a}$ [011]= $\frac{a}{6}$ [011].

Объединение двух головных частичных дислокаций в одну частичную дает большой выигрыш в энергин  $\frac{a}{6}[1\bar{1}2] + \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] = \frac{a}{6}[011], \qquad \boxed{\frac{a^2}{3} > \frac{a^2}{18}}$ . Линия новой частичной дислокации – в вершине двугранного угла, образованного встретившимися дефектами упаковки из пересекающихся плоскостей скольжения, следовательно, это вершинная дислокация. В результате образуется новая растянутая дислокация с дефектом упаковки в виде клина, который ограничен вершинной дислокацией и двумя дислокациями Шокли. Такую совокупность называют дислокацией Ломер-Коттрелла. Это сидячая дислокация (плоскость {100}, в которой лежат линия и вектор Бюргерса вершинной дислокация, не является плоскостью скольжения в ГЦК решетке и в ней не находятся хвостовые дислокации Шокли).



# Дислокация Ломер-Коттрелла



Образование дислокации Ломер — Коттрелла при встрече растянутых дислокаций в пересекающихся плоскостях скольжения: а — до встречи; 6 — после встречи

# Источник Франка-Рида





Источник состоит из отрезка AB линии дислокации которая в данном случае закреплена с обоих концов узлами или другим способом. Этот отрезок лежит в плоскости скольжения и имеет необходный для скольжения вектор Бюргерса, а отрезки BC, BD, AE и AF таких векторов Бюргерса не имеют. Плоскость чертежа соответствует плоскости скольжения. Когда приложено папряжение сдвига, отрезок AB выгибается. Поскольку епертия линии дислокации возрастает в результате ее изгиба, линия действует как упругая струна и оказывает соприложения силя, до тех пор, пока напряжение ие достигает критической величным

 $\tau_{\Phi-p} \sim Gb/L$ ,

где L — длина отрезка AB. Дальнейшее увеличение нетли происходит свободно, так как приложенная сила превышает натяжение линии дислокации. В критическом состоянии раднус дислокационной полупетли равен L/2

Дальнейшее расширение дислокационной петли приводит к тому, что достигается конфигурация, показанная на рис. 46, 5. Затем в точке G дислокации аннигилируют, оставляя замкнутую петлю, и, наконец, процесс начинается снова

Так как отрезок AB источника Франка — Рида восстапавливается каждый раз, когда образуется новля нетля, источник может породить неограниченное число дислокационных петель. Это происходит при условни, что узлы остаются фиксированными в пространстве, а локальное напряжение, действующее на источник, превосходит критическую величину тф-р.

Если источники размножения Франка—Ряда обеспечивают пластическую деформацию скольжением краевых дислокаций в одной плоскости скольжения, то участие поперечного скольжения винтовых дислокаций (двойного и многократного) способствует появлению и размножению дислокаций в соседних плоскостях, параллелымх исходным плоскостям скольжения







www.techfak.uni-kiel.de zig.onera.fr/DisGallery/



# Механизмы ползучести





Огибание дислокацией крунных частин осадка



Ракупорядочение структуры в частные осадал вдоль пути дажнения дигазования



Увеличение расцепления дислокации в частище осадка

#### Реальная структура твердого тела

**43** 





#### Реальная структура твердого тела

44
#### МГУ им.М.В.Ломоносова Формирование системы Факультет Наук о Материалах инновационного образования



## «Реальная структура твердого тела».

Лекция 5. Дислокационные реакции. Двойники. Границы зерен.

> goodilin@inorg.chem.msu.ru fmg.inorg.chem.msu.ru 939-47-29



Реальная структура твердого тела

Москва 2006

#### Дислокационные реакции

Полная дислокация может расщепляться (диссоциировать) на частичные:

 $\overline{b}_1 = \overline{b}_2 + \overline{b}_3$ 

Частичные дислокации могут объединяться в полную:

 $\overline{b_1} + \overline{b_2} = \overline{b_3}$ 

Две (или больше) частичные дислокации могут рекомбинировать, давая две (или больше) другие частичные дислокации:

 $\overline{b_1} + \overline{b_2} = \overline{b_3} + \overline{b_4}$ 

Сумма векторов Бюргерса исходных дислокаций должна быть равна сумме векторов Бюргерса дислокаций, получающихся в результате реакции. Кроме того, дислокационные реакции подчиняются энергетическому критерию Франка: реакция возможна только в том случае, если сумма квадратов векторов Бюргерса исходных дислокаций больше суммы квадратов векторов Бюргерса дислокаций, являющихся результатом реакции. Критерий Франка основывается на двух положениях:

1. энергня дислокации пропорциональна квадрату вектора Бюргерса

2. реакция должна приводить к уменьшению энергии системы

С помощью критерия Франка также легко объяснить неустойчивость полной дислокации n-кратной мощности (  $n\overline{b}$  ) и распад ее на n единичных дислокаций с вектором Бюргерса  $\overline{b}$ ,  $n^2b^2 > nb^2$  (всегда!)



#### Тетраэдр Томпсона



Стандартный тетраэдр Томпсона



Расположение стандартного тетраэдра Томпсона в элементарной ячейке г. ц. к. решетки



#### Описание

Вектор Бюргерса характерных дислокаций в ГЦК решетке принято представлять, используя специальное геометрическое построение – стандартный тетраэдр Томпсона. Состонт из четырех равносторонних треугольников – плоскости {111} Вершины совпадают с узлами ГЦК решетки четырех соседних атомов Ребра – вдоль кристаллографических направлений <110>

Ребра AB, BC... – всевозможные вектора Бюргерса единичных дислокаций  $\frac{a}{2}$  <110> Боковые грани – все плоскости скольжения {111} α, β, γ, δ – центры тяжести треугольных граней, противоположных вершинам A, B, C, D. ...α в плоскости BCD и т.д...... Отрезки типа Aδ, δC ...– всевозможные вектора Бюргерса  $\frac{a}{6}$  <112> частичных дислокаций Шокли. Отрезки типа Dδ, Aα ... всевозможные вектора Бюргерса  $\frac{a}{3}$  <111>

частичных дислокаций Франка.



#### Использование тетраэдра Томпсона

Расщепление единичной дислокации на 2 дислокации Шокли:

 $AC = A\delta + \delta C$ 

- реакция происходит в плоскости ABC, т.е. (111)

в этой же плоскости возможна реакция расщепления единичной дислокации AB:

AB = A
$$\delta$$
 +  $\delta$ B или  $\frac{a}{2}$  [T10] =  $\frac{a}{6}$  [ $12\overline{1}$ ] +  $\frac{a}{6}$  [ $\overline{2}1\overline{1}$ ]

 $D\delta + \delta C = DC$ 

Реакция объединения дислокации Франка и дислокации Шокли с образованием единичной дислокации. <u>Dô, ôC и BC – не линии дислокаций, а их вектора Бюргерса.</u> Дислокация Франка с вектором Бюргерса Dô и связанный с ней дефект упаковки лежит в плоскости ABC. В этой же плоскости находится линия дислокации Шокли (вектор Бюргерса ôC) и связанный с ней дефект упаковки). Вектор Бюргерса образовавшейся единичной дислокации DC не лежит в плоскости ABC, следовательно, эта дислокация может скользить только в плоскостях ADC и CDB.

 $DA + A\delta = D\delta$  – объединение единичной дислокации и дислокации Шокли из разных плоскостей скольжения в дислокацию Франка (образуется в плоскости ABC).  $\frac{a}{2}[101] +$ 

$$\frac{a}{6}\left[\bar{1}2\bar{1}\right] = \frac{a}{3}\left[111\right], \underline{\text{По критерию Франка:}} \left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 + \left(\frac{a\sqrt{6}}{6}\right)^2 > \left(\frac{a\sqrt{3}}{3}\right)^2, \frac{2}{3}a^2 > \frac{1}{3}a^2 = \frac{1}{3}a$$



#### Источник Франка-Рида





#### Описание

Источник состоит из отрезка AB линии дислокации которая в данном случае закреплена с обоих концов узлами или другим способом. Этот отрезок лежит в плоскости скольжения и имеет пеобходимый для скольжения вектор Бюргерса, а отрезки BC, BD, AE и AF таких векторов Бюргерса не имеют. Плоскость чертежа соответствует плоскости скольжения. Когда приложено напряжение сдвига, отрезок AB выгибается. Поскольку эпергия линии дислокации возрастает в результате ее изгиба, линия действует как упругая струпа и оказывает сопротивление этой силе. Натяжение линии дислокации уравновешивает приложениую силу до тех пор, пока напряжение не достигает критической величины

 $\tau_{\Phi-p} \sim Gb/L$ ,

где L — длина отрезка AB. Дальпейшее увеличение петли происходит свободно, так как приложениая сила превышает натяжение линии дислокации. В критическом состоянии радиус дислокационной полупетли равен L/2

Дальнейшее расширение дислокационной петли приводит к тому, что достиг ается конфигурация, показанная на рис. 46, 5. Затем в точке G дислокации анвигилируют, оставляя замкнутую петлю, и, наконец, процесс начинается снова

Так как отрезок *AB* источника Франка—Рида восстанавливается каждый раз, когда образуется новзя петля, источник может породить неограниченное число дислокационных петель. Это происходит при условии, что узлы остаются фиксированными в пространстве, а локальное напряжение, действующее на источник, превосходит критическую величину т<sub>ф-р</sub>.

Если источники размножения Франка—Рида обеспечивают пластическую деформацию скольжением краевых дислокаций в одной плоскости скольжения, то участие поперечного скольжения винтовых дислокаций (двойного и многократного) способствует появлению и размножению дислокаций в соседних плоскостях, параллельных исходным плоскостям скольжения









Включения и мозаичная структура. 39 – 44 – строение границ раздела около включений, 39 – 41 – граница (41) когерентного включения, 39 – матрица, 40 атомные ряды включения, 42 – дислокации несоответствия для полукогерентного включения (43), 44 граница раздела некогерентого включения, 45-46 – включения (46) как стопор развития микротрещин (45), 47 – объемная реконструкция областей спинодального распада (флуктуации состава), 48-50 – доменное (мозаичное) строение зерен поликристаллического материала, 48 поверхность зерна (высокоугловая граница), 49 – блоки мозаики (области когерентного рассеяния), 50 низкоугловые границы между блоками.





# у 2020 1µт

#### 20<sup>0</sup> – поворотная граница в бикристалле золота





#### Поликристаллические материалы

Применяемые в технике материалы обычно относятся к поликристаллическим. Если твердое тело содержит более одного кристалла, то возникают области местах соприкосновения соседних кристаллов. несогласованности в Каждый отдельный кристалл (кристаллит) называют зерном, а область несогласованности границей зерен. Орнентировка плоскостей кристалла и анизотропные свойства фактически претерпевают скачок при переходе через границу зерен. Этот скачок фактором, определяющим структурно-чувствительные оказывается важным н механические свойства материалов. Кроме того, атомы на границе зерен имеют повышенную энергию по сравнению с атомами внутри зерна и, как следствие этого, более склонны вступать в реакцию.







Реальная структура твердого тела

#### Характеристики

Одной из важных характеристик поликристаллических материалов является площадь границ зерен. Другая важная характеристика поликристаллического материала – это энергия границ зерен, которая сильно зависит от таких- факторов, как состав и ориентация соседиих зереи. Т.к. границы зерен обладают определенной энергией, то они обнаруживают склонность сокращать занимаемую ими поверхность. Движущей силой такого уменьшения энергии поверхности зерен является поверхностное натяжение. Микроструктура (в случае однофазного материала) характеризуется размером, формой и взаимной ориентацией зереи.

<u>Размер зерна</u> часто трактуют, как средний диаметр, выявляемый в поперечном сечении. Это весьма приближенное представление о размере зерна: т.к. 1) действительная форма, как правило, отличается от сферического; 2) поперечное сечение не дает возможности определить «полный» диаметр, следовательно, необходимо вводить поправки.

<u>Форма зерен</u>. Как правило, материалы с симметричными кристаллическими структурами имеют равноосные зерна. Однако, в результате направленной кристаллизации или процессов деформации могут образовываться удлиненные зерна. Степень удлинения характеризуют отношением длины к ширине зерна.

<u>Особые границы</u>: кроме границ зерен, характеризующихся большими углами разориентировки между соседними зериами и отсутствием упорядоченного расположения атомов в микроструктуре многих материалов существуют и другие границы с более тоикой структурой. Например, в пределах одного зериа можно обнаружить двойниковые границы или границы субзереи.

<u>Малоутловые границы</u>: два незначительно разорнентированных зерна могут частично сохранять правильное расположение атомов, если рассогласованность компенсируется краевыми или винтовыми дислокациями. Такие малоутловые границы, называемые наклонными границами и границами кручения, широко распространены во всех кристаллах и в ряде случаев оказывают существенное влияние на свойства материалов.



#### Малоугловые границы





Малоугловая граница наклона



Реальная структура твердого тела



Ориентационная зависимость свойств границ наклона в алюминии: *а* — подвижность; *б* — коэффициент 10<sup>-6</sup>

а — подвижность; 0 — козффициент граничной диффузии D<sub>гр</sub> цинка (поворст вокруг <110>) при 350 (1), 300 (2), 250 °С (3)



#### Специальные границы





#### Когерентность



Когерентные (а) и некогерентные (б) межфазные границы



## Керамика

неметаллический поликристаллический материал Керамика – (обычно получаемый спеканием порошков) «неметаллический» оксиды, карбиды, нитриды и пр. зерна микронного размера (иначе – «поликристаллический» область наноматериалов), наличие связей (перешейков, границ) «материал» между зернами, определенные механические свойства (обычно но не всегда - твердость, хрупкость, достаточно высокая плотность) «получаемый спеканием» - спекание – лишь один из способов (традиционных), возможно использование кристаллизации, ударного пресования... НЕ керамика – прессованные порошки металлов, стекло и аморфные материалы, аэрогели, ситаллы, стекловата, асбесты, монокристаллы, прессованные гранулярные пластмассы





### Спекание

Спекание – уплотнение поликристаллических веществ при термообработке (Исключение – уменьшение плотности при аномальном росте зерен при рекристаллизации, например - керамических и «литых» образцов Bi2212 ВТСП при «спекании» за счет роста длинных игольчатых кристаллов) Процессы, протекающие при спекании (повышение прочности и плотности): -Уменьшение объема пор, изменение формы пор, усадка, -Увеличение площади контакта между кристаллитами, -Рост зерен, изменение их формы и укладки,

Основной вклад в движущую силу – уменьшение свободной энергии межфазных границ о (кристалл-газ, жидкость-кристалл, кристалл-кристалл):

$$\sigma = \sigma_{xum} + \sigma_{hanp.} + \sigma_{эn} + \sigma_{crp} + \sigma_{adc.}$$

- «хим» разность химических потенциалов, реакционное спекание, «напр» - пространственные дефекты (дислокации и пр. в перешейке)
- «эл» электронные составляющие (уровни Ферми)
- «стр» форма, огранка, размер кристаллов

Последовательность процессов, происходящих при спскании, <u>условно (!)</u> можно разделить на четыре стадии:

I притекание

На этой начальной стадии создаются и увеличиваются контакты между соседними частицами, но границы частиц сохраняются

П основная стадия

На этой стадии обособляются две фазы: «фаза вещества» и «фаза пустоты». Частицы как бы сливаются между собой, но замкнутых пор еще не образуется. На этой стадии происходит локальное спекание в объеме отдельных областей и разделение этих областей фазой пустоты

Ш образование замкнутых пор

IV удаление закрытой пористости

В действительности эти стадии могут протекать одновременно. Важно отметить лишь то, что движущая сила на всех стадиях одна – уменьшение свободной энергии, а механизмы массопереноса как на одной и той же стадии, так и на разных стадиях могут различаться.

В заключении этого раздела отметим несколько важных факторов, влияющих на процесс спекания:

Однако на конечных стаднях спекания наблюдается рост крупных зерен за счет <u>мелких,</u> называемый <u>собирятельной рекристаллизацией</u>. Поэтому при необходимости получения мелкозернистой микроструктуры такой процесс будет нежелательным.



Ведение примесей (добавок) является мощным инструментом воздействия на спекание. Добавки могут образовывать жидкую фазу и таким образом влиять на спекание. Они могут образовывать твердые растворы (1 группа) со спекаемым веществом, создавая высокую концентрацию различного типа точечных или электронных дефектов, которые ускоряют процесс диффузии нонов с малым коэффициентом диффузии. Либо (2 группа) действуют на последней стадии спекания, когда рост кристаллов мешает удалению пор, а они тормозят рост зерен.

<u>Исходная пористость</u>: при одинаковом гранулометрическом составе образцы с более нижой исходной пористостью спекаются до более высоких значений кажущейся плотности, чем образцы гого же материала с более высокой начальной пористостью.

<u>Гранулометрический состав</u> (размер зерен порошка): образцы с меньшим размером зерен, как правило, спекаются более интенсивно.

<u>Температура</u> (один из основных факторов). Повышение температуры заметно интенсифицирует процесс спекания. Во многих случаях (например, огнеупорные глины) при повышении температуры вначале наблюдается уменьшение пористости, а затем – увеличение. Таким образом, для процессов спекания характериа оптимальная температура (интервал температур). Эту температуру можно определять по-разному, но наиболее часто встречается температура спекания по Тамману (температура Таммана  $\theta$ ),  $\theta = T_{cnek} / T_{плавл.}$  Для многих оксидов  $\theta \approx 0.8$ . Эта температура хорошо коррелирует с энергней кристаллической решетки. Т.е. чем меньше энергия кристаллической решетки (иначе – чем мягче материал), тем он легче ( при более низкой температуре) спекается.

<u>Газовая среда</u>. Диссоциация лимитируется парциальным давлением летучего компонента в газовой фазе. Чем оно меньше, тем больше концентрация кислородных вакансий в оксиде, тем быстрее пойдет спекание. При отжиге большинства огнеупорных материалов в восстановительной среде спекание улучшается.

<u>Жидкая фаза</u>. Наличие жидкой фазы при спекании на порядки (!) интенсифицирует этот процесс (облегченный перенос вещества через жидкую фазу). <u>Т.е.</u> изменение механизма спекания!

<u>Время</u>. Увеличение времени спекания способствует, как правило, получению более плотных образцов.







#### Залечивание пор







Захваченная зерном пора может выйти на межзеренную поверхность (при понижении парциального давления паров содержащихся в ней газов и при условии достаточной подвижности компонентов в структуре твердого тела и т.д.). При коалесценции кристаллических частиц происходит рекристаллизационное поглощение одних частиц другими (как правило, более крупными). Способность к захвату пор и имеющихся первоначально на границах частиц дислокаций кристаллографического ориентационного несоответствия зависит от соотношения скорости ИХ на поверхности скорости движения фронта выхода И рекристаллизации. В процессе рекристаллизации возможен диффузионный поворота мелких частиц на поверхности более крупных; блоки стремятся приобрести наиболее выгодную С зрения энергетики форму точки (полигонизация).



#### Реальная кривая спекания



Конечная остаточная пористость



#### Стадии роста кристаллитов





Реальная структура твердого тела

Требуемая микроструктура взаимная ориентация ансамбля кристаллитов в поликристаллическом функциональном материале (максимум интегрированных свойств, баланс внутрикристаллитных свойств и межкристаллитных границ)





Критично: двуосное текстурирование («сильные связи» для повышения Jc(B)) Разориентаци в 10<sup>0</sup> – падение тока на 1-2 порядка



Реальная структура твердого тела

#### Типы границ

| Модель   | Описание  | Преимущества и недостатки   |
|--|---|---|
| Weak links<br>(слабые связи)   | Падение критического тока на<br>границах разориентированных<br>зерен керамики, или при наличии<br>тонких диэлектрических прослоек,<br>сквозь которые возможно<br>«туннелирование» криттока  | Описывается физической моделью<br>«сверхпроводящего стекла», применима теория<br>полевой зависимости падения криттока во<br>внешнем магнитном поле для джосефсоновских<br>контактов, хорошо примезчима для<br>мелкокристаллических спеченных керамих  |
| Tilt/twist boundary<br>(поворотные и<br>«перекрученные»<br>границы)  | Классификация высокоутловых<br>границ на параллельные оси с (tilt<br>boundary) и перпендикулярные оси<br>с (twist boundary)   | Основанна на значительной<br>кристаллографической анизотропии 123 фазы и<br>анизотропии ее физических свойств   |
| "Brick-wall"<br>(модель<br>"кирпичной<br>стены")   | Для формирования высокого<br>транспортного тока важное<br>значение имеют поворотные<br>границы, образующие<br>максимальную поверхность<br>контакта между кристаллитами  | Структурный критерий - соразмерность длины<br>когерентности с расстоянием между<br>сверхпроводащими плоскостями, поэтому<br>модель объясняет различия в значении криттоков<br>для аксиальнотекстурированных ВТСП<br>(особенно основе висмутовых материалов),<br>однако не учитывает прохождение тока через<br>высокоутловые границы вдоль плоскости <i>ab</i> |
| "Railway switch"<br>(модель<br>"железнодорожны<br>х стрелок")  | Протекание тока через<br>межкристаллитные границы по<br>плоскостям, вместе с током,<br>проходящим через поворотные<br>границы, связи формируют<br>трехмерную сетку  | Наиболее применима для висмут-содержащих<br>сильнотекстурированных материалов   |
| Модель площади<br>"сильно<br>связанных"<br>участков,<br>HABLE - high-<br>angle-but-low-<br>energy boundary | Величина криттока зависит от<br>площади "сильно связанных"<br>участков межкристаллитной<br>границы, вероятность "сильной<br>связа" между двумя взаимно<br>оряснтированными кристаллитами<br>значительно выше, чем в случае их<br>рзаимной разориентации | Возможен рассчет сум. арного протекающего<br>криттока, основанный на учете вклада<br>различных ансамблей кристаллитов с различной<br>ориентацией зерен и элергии межкристаллитных<br>границ, который коррелирует с<br>экспериментальной визуализацией<br>распределения криттока в различных DTCП с<br>помощью магнитооптических измерений                     |



## Определение

Двойникование - образование в монокристалле областей с закономерно измененной ориентацией кристаллической структуры. Структуры двойниковых образований являются либо зеркальным отражением атомной структуры материнского кристалла (матрицы) в определенной плоскости (плоскости Д.), либо образуются поворотом структуры матрицы вокруг кристаллографической оси (оси Д.) на некоторый угол, постоянный для данного вещества, либо другими преобразованиями симметрии. Пара — матрица и двойниковое образование — называется двойником.

Если однородность структуры монокристалла нарушена многочисленными двойниковыми образованиями, то его называют <u>полисинтетическим</u> двойником.



## Происхождение двойников

Д. происходит в процессе роста кристаллов из-за нарушений в укладке атомов при нарастании атомного слоя на зародыше или на готовом кристалле (дефекты упаковки), а также при срастании соседних зародышей (двойники роста). Д. происходит также благодаря деформации при механическом воздействии на кристалл — при ударе острия, растяжении, сжатии, кручении, изгибе и т. д. (механические, двойники), при быстром тепловом расширении и сжатии, при нагревании деформированных кристаллов (двоиники рекристаллизации), при переходе из одной модификации кристалла в другую.



## Роль двойников

Д. сильно влияет на механические свойства кристаллов:прочность, пластичность, хрупкость, а также на электрические, магнитные и оптические свойства. Закономерности механической Д. кристаллов используются в геологии для диагностики минералов и для выяснения условий образования горных пород.

Ферромагнетики Ферро(сегнето)электрики Ферроэлластики

Сплавы с памятью формы Центры пиннинга в ВТСП



### Двойники в кремнии









#### Двойниковая граница

## Титанат бария (домены)





180- и 90-градусные границы между доменами кристалла ВаТіО,







Реальная структура твердого тела

#### Двойникование при окислении

Дефекты: «память» при дедвойниковании и двойниковании



Граница двойникования








Twin-plane-reentrant-edge growth -Nd213 -BaTiO<sub>3</sub>



Реальная структура твердого тела

**37**