

## Глава 14

### ТВЕРДЫЕ ТЕЛА С НЕИДЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

Рассмотренные выше примеры строения и свойств твердых тел опираются на представление о безукоризненно правильном расположении атомов в трехмерной кристаллической решетке. Такое представление, которое приводит к многочисленным верным результатам, тем не менее, является идеальным предельным случаем в бесчисленном множестве реальных твердых тел. «Неидеальность» может быть заложена в самом строении данного кристалла или быть следствием отклонений в технологии, например, увеличение скорости роста кристаллов приводит к захвату посторонних атомов и к повышению концентрации примесей и дефектов различной природы.

Вносимые намеренно примеси кардинально изменяют свойства полупроводников.

С помощью новых технологий получены некристаллические композиционные материалы, в которых существует невозможное в идеальном кристалле сочетание физических свойств. Последние достижения технологий привели к возможности построения твердого тела буквально по атому, так что можно создавать вещества в твердой фазе, которые состоят из моноатомных слоев, чередующихся в заданном исследователями порядке (*квантовые сверхструктуры*).

Названные примеры многочисленны; в сущности, поиск материалов с новыми свойствами как раз и основан на модификации либо радикальном изменении расположения атомов в веществе. Такие изменения, конечно, приводят к изменениям в структуре и симметрии веществ по сравнению с идеальным кристаллом. Поэтому дадим во многом условную классификацию твердых тел с неидеальной структурой, представленную ниже в виде таблицы (табл. 14.1).

Принято различать дефекты так:

нульмерные (точечные), одномерные (линейные) — *дислокации*, двумерные — например, малоугловые границы кристаллических блоков, трехмерные — макроскопические дефекты строения объемных кристаллов.

Таблица 14.1. Классификация твердых тел с неидеальной структурой

Твердое тело	Особенности строения	Примеры
Идеальные кристаллы	Совершенное строение; наличие макро- и микроскопической симметрии	Высокосовершенные кристаллы лейкосапфира
Кристаллы с точечными дефектами	Наличие макро- и микроскопической симметрии, присущей идеальным кристаллам	Легированные полупроводниковые кристаллы
Кристаллы с точечными дефектами и дислокациями	Наличие макроскопической симметрии. Локальные нарушения трансляционной симметрии	Щелочно-галлоидные кристаллы
Кристаллы с макродефектами (двойники, блочное строение)	Наличие макро- и микроскопической симметрии в блоках; нарушение макроскопической симметрии	Многие кристаллы естественного происхождения
Квазиоднородные среды	Существенные нарушения макро- и микроскопической симметрии (например, может существовать ось симметрии 5-го порядка)	Квазикристаллы
Однородные некристаллические среды	Отсутствует дальний порядок, есть ближний порядок в расположении атомов	Стекла
Неоднородные среды	Отсутствует макроскопическая симметрия; дальний и ближний порядок расположения атомов сохраняются в малых объемах	Ситаллы (зародыши кристаллической фазы в аморфной фазе данного вещества)
Поликристаллы	Дальний и ближний порядок расположения атомов сохраняются в кристаллитах; возможна искусственная анизотропия (и макроскопическая симметрия), индуцированная внешними воздействиями	Керамики и металлические сплавы; текстуры в них
Квазидвумерные структуры	«Кристаллическое» упорядочение в моноатомных слоях; управляемая трансляционная симметрия перпендикулярно слою	Квантовые сверхструктуры

### 14.1. Точечные дефекты кристаллической структуры и связанные с ними свойства

К числу точечных дефектов относят:

— примеси, образующие с основным веществом твердые растворы замещения (инородные атомы замещают атомы в узлах кристаллической решетки);

— примеси, образующие с основным веществом твердые растворы внедрения (инородные атомы попадают в междоузлия — занимают *интерстициальные* положения);

— вакансии (отсутствие некоторого количества атомов основного вещества в узлах решетки).

**14.1.1. Дефекты по Шоттки.** Простые вакансии, которые также именуется *дефектами по Шоттки*, — это «пустые» места в узлах решетки (рис. 14.1). Для того, чтобы кристалл при образовании вакансий оставался электрически нейтральным во всем объеме, процесс образования вакансии должен сопровождаться миграцией атома, удаленного из узла, на поверхность кристалла (на рис. 14.1 не показан).

В ионных кристаллах обычно образуются в одинаковом количестве и катионные, и анионные вакансии. В этом случае автоматически выполняется условие электрической нейтральности. Условие электронейтральности удовлетворяют и такие пары дефектов: вакансия и соответствующий межузельный атом, два межузельных атома противоположного знака.

Число точечных дефектов задается параметрами термодинамического равновесия. Действительно, если кристалл содержит  $N$  атомов, то можно подсчитать число вакансий  $n$ , применяя формулу о числе сочетаний:

$$C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!} = \omega, \quad (14.1)$$

где  $\omega$  — термодинамическая вероятность. Используя соотношение Больцмана (8.55), вычислим изменение энтропии в такой системе:

$$\Delta S = k_B \ln \left( \frac{N!}{n!(N-n)!} \right). \quad (14.2)$$

Если для образования одной вакансии необходимо затратить энергию  $W$ , то в результате образования  $n$  вакансий при температуре  $T$  произойдет изменение свободной энергии кристалла (8.71), равное

$$\Delta F = -T\Delta S + nW. \quad (14.3)$$

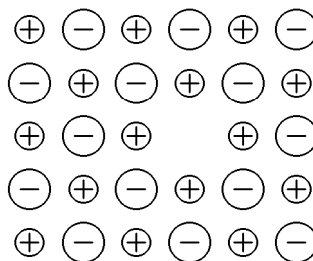


Рис. 14.1. Пример анионной вакансии в щелочно-галогидном кристалле

Считая, что в равновесном термодинамическом состоянии свободная энергия минимальна и применяя формулу Стирлинга (8.60) для большого числа атомов  $N \gg n$ , получим, что число вакансий при температуре  $T$  равно

$$n = N \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right). \quad (14.4)$$

Для меди энергия образования вакансии имеет значение  $W \approx 1$  эВ, тогда из (14.4) следует, что при температуре плавления  $T = 1356$  °С концентрация вакансий должна достигать значение  $2 \cdot 10^{-4}$ .

**14.1.2. Дефекты по Френкелю.** Другой тип точечных дефектов представляет *дефект по Френкелю* — атом покидает узел решетки и смещается в междоузлие (рис. 14.2).

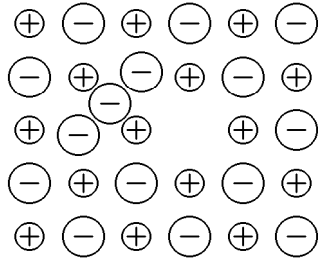


Рис. 14.2. Пример дефекта по Френкелю в щелочно-галогидном кристалле

Пусть  $W_1$  — энергия, необходимая для перемещения атома из узла в междоузлие. Число способов, каким  $n$  покинувших узлы атомов можно разместить по  $m$  междоузлиям, равно

$$C_n^m = \frac{m!}{n!(m-n)!} = \omega_1. \quad (14.5)$$

Тогда изменение энтропии, обусловленное двумя процессами — образованием  $n$  вакансий и перемещением этих  $n$  атомов в междоузлия — с учетом (14.2), (14.1) и (14.5) можно определить так:

$$\Delta S = k_B \ln \delta\omega_1 = k_B \ln \left( \frac{N!}{n!(N-n)!} + \frac{m!}{n!(m-n)!} \right). \quad (14.6)$$

Используя формулу Стирлинга, с помощью (14.6) и (14.3) изменение свободной энергии в этом случае будет иметь вид

$$\Delta F = nW_1 - k_B T (N \ln N - (N-n) \ln (N-n) + m \ln m - (m-n) \ln (m-n) - 2n \ln n). \quad (14.7)$$

Из условия минимума свободной энергии

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0 \quad (14.8)$$

получим:

$$W_1 = k_B T \ln \left( \frac{(N - n)(m - n)}{n^2} \right). \quad (14.9)$$

Если  $N \gg n$ ,  $m \gg n$ , то из (14.9) имеем:

$$n = \sqrt{Nm} \exp \left( -\frac{W_1}{2k_B T} \right). \quad (14.10)$$

При получении (14.10) не учтены изменения объема кристалла и собственных частот колебаний решетки, вызванные образованием дефектов. Примерами дефектов по Френкелю являются точечные дефекты, возникающие в германии или в кремнии при бомбардировке быстрыми электронами. В результате происходит смещение некоторого числа атомов из узлов в межузельные положения. На образование одного такого дефекта в Ge необходима энергия около 3,6 эВ, в Si — около 4,2 эВ.

Формула (14.10) может быть использована и для расчета пар катионно-анионных вакансий, образование которых характерно для ионных кристаллов. Для этого случая следует записать

$$n = N \exp \left( -\frac{W_n}{2k_B T} \right), \quad (14.11)$$

где  $W_n$  — энергия образования пар вакансий.

При образовании точечных дефектов в их окрестности происходят заметные деформации решетки: атомы вокруг вакансии сдвигаются в направлении этого дефекта, межузельный атом раздвигает близлежащие атомы (рис. 14.1, 14.2). Благодаря этому образование дефекта по Шоттки с перемещением атома на поверхность увеличивает объем кристалла менее, чем на один атомный объем, при этом плотность дефектного кристалла должна быть *меньше* по сравнению с «идеальным» кристаллом. Образование дефекта по Френкелю практически не меняет объем кристалла, вследствие чего его плотность останется *неизменной*. Поэтому сравнение измеренной экспериментально плотности кристалла с ее значением, вычисленным исходя из размеров элементарной ячейки («рентгеновская» плотность), принципиально позволяет определить разность числа межузельных атомов и вакансий.

**14.1.3. Примесные атомы.** Примесные атомы, как входящие в узлы решетки, так и в междоузлия, также являются точечными дефектами и могут оказывать существенное влияние на концентрацию собственных дефектов в кристаллах. Например, в кристалле NaCl, выращенном с примесью CaCl<sub>2</sub>, ионы Ca<sup>2+</sup> замещают ионы Na<sup>+</sup>, и для сохранения локальной электронейтральности необходимо дополнительное образование катионных вакансий натрия,

так как образование межузельных отрицательных ионов  $\text{Cl}^-$  энергетически менее выгодно (рис. 14.3). При изменении температуры число примесных дефектов остается неизменным, концентрация собственных точечных дефектов должна изменяться. Так, при понижении температуры концентрация вакансий  $\text{Na}^+$  понижается и приближается к концентрации примеси, а число вакансий  $\text{Cl}^-$  становится даже меньше, чем в нелегированных кристаллах  $\text{NaCl}$ . Последнее связано с тем обстоятельством, что общее число собственных точечных дефектов (сумма положительных и отрицательных вакансий) определяется структурой кристалла и термодинамическими условиями. Влияние примеси на концентрацию вакансий будет малым

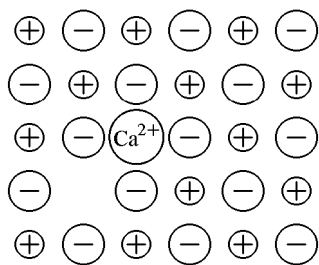


Рис. 14.3. Дополнительная катионная вакансия в примесном кристалле  $\text{NaCl}:\text{CaCl}_2$

при высоких температурах и малых концентрациях примеси, когда число дефектов по Шоттки превосходит число атомов примеси. В сильно легированных кристаллах концентрация положительно заряженных вакансий практически равна концентрации двухвалентной примеси, число отрицательно заряженных вакансий мало. Тем самым происходит нейтрализация точечных дефектов отрицательного знака.

Эффект нейтрализации осуществляется не только с помощью примесей соответствующей валентности и знака заряда, но и благодаря захвату заряженных свободных частиц — электронов или дырок, малое число пар которых возникает и в диэлектриках в результате того или иного возбуждения — термического, радиационного, светового. При захвате в «ловушку» (положительно заряженные примесный центр или вакансия) электрона в таком кристалле образуется избыток дырок, и он приобретает дырочную проводимость. Тем самым такие дефекты являются акцепторами. Если «ловушка» заряжена отрицательно, она является своеобразным донором, и кристалл приобретает электронную проводимость.

**14.1.4. Центры окраски в ионных кристаллах.** Из опыта известно, что значительные концентрации вакансий могут возникать вследствие отклонения атомного состава кристалла от стехиометрии, т. е. от соответствия концентрации компонент в сложном химическом соединении его химической формуле. Так возникают *центры окраски* в щелочно-галогенидных соединениях. Например, нагревание ШГК в парах соответствующего щелочного металла приводит к его избытку в соединении, вследствие чего кристаллы  $\text{NaCl}$  окрашиваются в насыщенный желтый цвет, кристаллы  $\text{KCl}$  приобретают синюю окраску. Окрашивание связано с возникно-

вением в спектре поглощения света полосы поглощения, а соответствующие дефекты получили наименование  $F$ -центров (от нем. *Farbe* — краска).

Если в кристаллах с избытком щелочного металла будет недостаточным число атомов галогена, происходит возникновение вакансий по галогену. Избыточный положительный заряд ионов щелочного металла, окружающих данную анионную вакансию, образует совместно с ней положительно заряженную ловушку, которая способна к захвату свободного электрона. Согласно модели Мотта–Герни, считается, что воздействие фотонов определенной энергии освобождает такой захваченный электрон из ловушки, благодаря чему возникают поглощение света и фотопроводимость, которую можно объяснить внутренним фотоэлектрическим эффектом. Следовательно, энергия ионизации  $F$ -центра должна быть примерно равна энергии фотонов середины полосы поглощения. Очевидно, что аналогичные процессы должны иметь место, если в щелочно-галлоидных кристаллах существуют катионные вакансии. Нужно, однако, иметь в виду, что подвижность дырок в диэлектриках-фотопроводниках можно считать пренебрежимо малой по сравнению с подвижностью электронов.

Описанные простые центры окраски являются, по сути, первыми в довольно длинном списке целого ряда центров окраски, характерных для ионных кристаллов. Так, в более сложных случаях возможно образование комплекса из нескольких  $F$ -центров. Надо сказать, что в более сложных по строению кристаллах, например, в кварце, окраска не сводится только к действию примесных центров.

**14.1.5. Диффузия и ионная электропроводность в кристаллах с вакансиями.** Атомы, находящиеся в междоузлиях, с конечной вероятностью могут занимать новые позиции, переходя из одного междоузлия к другому. Аналогичные процессы идут и для атомов, находящихся в узлах решетки, если в кристалле есть определенное число вакансий. Если концентрация таких дефектов в каком-то локальном объеме выше, должно существовать диффузионное движение атомов, направленное так, чтобы достигалась равновесная концентрация дефектов. В процессе такого движения атомы преодолевают потенциальные барьеры, которые различны для разного типа дефектов. Квантовое туннелирование сквозь барьер имеет смысл рассматривать только для легких атомов. Основное уравнение, описывающее диффузию атомов в твердом теле, — это феноменологический закон Фика:

$$\mathbf{J} = -D \operatorname{grad} n, \quad (14.12)$$

где  $\mathbf{J}$  — вектор потока диффундирующих атомов, численно равный количеству атомов, пересекающих единичную площадку за

единицу времени;  $D$  — коэффициент диффузии;  $n$  — концентрация диффундирующих атомов. Пусть  $U$  — высота потенциального барьера. Если частота колебаний атома равна  $\omega$ , и выполняется классическое распределение Больцмана, то вероятность (в единицу времени) атому преодолеть потенциальный барьер пропорциональна произведению

$$f \sim \omega \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right). \quad (14.13)$$

Рассмотрим одномерную задачу для кубического кристалла. Пусть две атомные плоскости, перпендикулярные оси  $x$ , находятся на расстоянии  $a$ , и между ними существует градиент концентрации диффундирующих атомов. Если число атомов, которые могут покинуть первую плоскость, равно  $q$ , то для второй плоскости их число, вследствие градиента концентрации, будет больше:

$$q + dq \approx q + \frac{dq}{dx}a. \quad (14.14)$$

Тогда, имея в виду (14.13) и (14.14), подсчитаем число атомов, перемещающихся между плоскостями за 1 с:

$$J \approx qf - \left(q + \frac{dq}{dx}a\right)f = -af \frac{dq}{dx}. \quad (14.15)$$

Если  $n$  — объемная концентрация диффундирующих атомов, то число атомов, которые могут диффундировать с первой плоскости, есть:  $q = na$  (на единицу площади). Тогда (14.15) можно представить так:

$$J \approx -a^2 f \frac{dn}{dx}. \quad (14.16)$$

Сравнивая (14.12) и (14.16), получим выражение для коэффициента диффузии:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) = \omega a^2 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right). \quad (14.17)$$

Эта экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии носит также название *закона Аррениуса*. Атомные механизмы диффузии связаны с геометрией решетки. С наименьшими затратами энергии процессы диффузии идут по поверхности твердого тела, на границах зерен, вдоль линий дислокаций и других дефектов решетки.

Более точный расчет, сделанный Моттом и Герни, показал, что значения  $D_0$  должны быть больше, чем произведение  $\omega a^2$ : для дефектов по Шоттки надо ввести поправочный коэффициент



$D_0 \rightarrow (10^3 - 10^4)D_0$ ; для дефектов по Френкелю  $D_0 \rightarrow 10^2 D_0$ . Следовательно, при прочих равных условиях коэффициент диффузии для дефектов по Шоттки будет заметно больше, чем для дефектов по Френкелю.

Важнейшими возможными элементарными механизмами переноса вещества являются:

1. *Прямой обмен атомами* (рис. 14.4а). Такой механизм предполагает сильную деформацию решетки и, следовательно, имеет высокий потенциальный барьер. Обычное значение энергии, которую частицы имеют за счет колебаний решетки, гораздо меньше, поэтому такой механизм маловероятен.

2. *Вакансионный механизм* (рис. 14.4б). Обмен происходит между атомом и вакансией, и с энергетической точки зрения этот механизм более предпочтителен, поскольку энергия затрачивается только на отрыв атома, а деформации решетки практически отсутствуют.

3. *Кольцевая диффузия* (рис. 14.4в). Согласно модели Зинера, существует кольцевой обмен местами, в котором участвуют несколько атомов. Возникающая при этом деформация значительно меньше, чем при прямом обмене, следовательно, более низким является и потенциальный барьер.

4. *Межузельный механизм* (рис. 14.4г). Атомы диффундируют через междоузлия, в результате возникают заметные деформации решетки и высокие потенциальные барьеры. Однако в твердых растворах внедрения, которые состоят из основной решетки, в пустотах (междоузлиях) которой размещаются атомы меньших размеров (например, С, Н, N), такая диффузия вполне вероятна (рис. 14.4д).

Для ГЦК решетки меди потенциальные барьеры рассчитаны и приводятся в табл. 14.2.

Таблица 14.2. Значения потенциальных барьеров  $U$  для различных механизмов диффузии в меди

Механизм диффузии	Вакансионный	Кольцевой	Межузельный	Прямой обмен
$U$ , эВ	0,66	0,94	2,39	2,63

Из табл. 14.2 следует, что для меди должен быть предпочтительным вакансионный механизм диффузии, что подтверждается экспериментом.

Для диффундирующих *заряженных* частиц есть важное соотношение, связывающее между собой коэффициент диффузии  $D$  и

подвижность таких частиц  $\mu$ . Пусть в кристалле присутствуют только дефекты одного знака, например, катионы. Тогда в приложенном постоянном электрическом поле и при наличии градиента

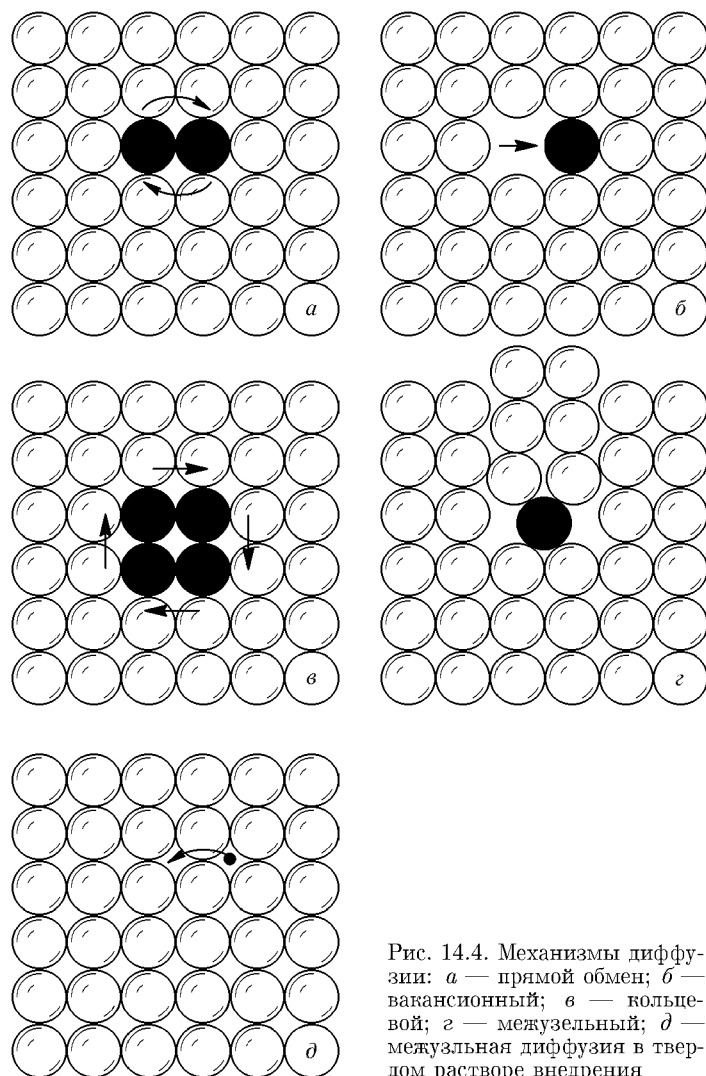


Рис. 14.4. Механизмы диффузии: *a* — прямой обмен; *b* — вакансионный; *в* — кольцевой; *г* — межузельный; *д* — межузельная диффузия в твердом растворе внедрения

концентрации заряженных частиц будут присутствовать дрейфовая и диффузионная компоненты тока катионов:

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_{\text{др}} + \mathbf{j}_{\text{диф}}, \quad (14.18)$$

$$j = en\mu_{\text{кат}}\mathbf{E} - eD_{\text{кат}}\text{grad}(n). \quad (14.19)$$

Изменение концентрации заряженных дефектов под действием электрического поля определяется законом Больцмана:

$$n(x) = n_0 \exp\left(\frac{eEx}{k_B T}\right). \quad (14.20)$$

Пусть в термодинамическом равновесии общий ток (14.18) отсутствует — диффузионная компонента уравнивает дрейфовую. Тогда после подстановки (14.20) в (14.18) получаем *соотношение Эйнштейна*:

$$\mu = \frac{eD}{k_B T}, \quad (14.21)$$

полученное им впервые в теории броуновского движения, однако, имеющее универсальное значение. Используя (14.17) и (14.21), для ионной подвижности и проводимости получим:

$$\mu = \left(\frac{e\omega a^2}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right), \quad (14.22)$$

$$\sigma = en\mu = \left(\frac{n\omega e^2 a^2}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right). \quad (14.23)$$

Используя (14.23) и (14.4), для кристаллов, в которых преимущественно образуются дефекты по Шоттки, получим:

$$\sigma = \left(\frac{N\omega e^2 a^2}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{U+W}{k_B T}\right). \quad (14.24)$$

Ионная проводимость в кристаллах с преимущественным числом дефектов по Френкелю, с помощью (14.23) и (14.11), будет иметь вид

$$\sigma = \left(\frac{N\omega e^2 a^2}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{U+W_1/2}{k_B T}\right). \quad (14.25)$$

Тем самым сопоставление соотношений (14.24), (14.25) с опытом позволяет установить преимущественный тип дефектов. Например, температурные зависимости электропроводностей ионных кристаллов хлористого натрия и хлористого серебра подчиняются соотношениям:

$$\begin{aligned} \sigma &= 3,5 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{23600}{T}\right) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1} \quad (\text{NaCl}); \\ \sigma &= 3,0 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{925}{T}\right) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1} \quad (\text{AgCl}). \end{aligned} \quad (14.26)$$

Сравнение предэкспоненциальных множителей, а также показателей экспонент позволяет сделать предположение о преимуществе в NaCl дефектов по Шоттки.

Примеси двухвалентных металлов (Ca, Sr, Mg, ...) существенно меняют характер ионной проводимости в ЩГК и в галогенидах серебра. Экспериментально показано, что увеличение проводимости связано не с примесными ионами (их подвижность ниже, чем ионов одновалентных щелочных металлов или серебра), а происходит в результате образования вакансий, которые компенсируют дополнительный положительный заряд двухвалентных ионов (п. 14.1.3). Действительно, наличие дополнительных вакансий приводит к облегчению процесса диффузии одновалентных ионов.

Отметим, что в кристаллах кварца наличие точечных дефектов существенно влияет на качество технических характеристик кристаллов, широко применяемых в электронике. Одним из методов улучшения таких материалов является электроочистка: приложенным при повышенных температурах сильным постоянным электрическим полем удается удалить из кристалла  $\text{SiO}_2$  примесные щелочные ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ . Это возможно благодаря относительно неплотной структуре кварца, в которой существуют своеобразные каналы вдоль оси третьего порядка с диаметрами, превышающими размеры указанных ионов.

## 14.2. Линейные дефекты кристаллической структуры

В эту группу дефектов в качестве предельных случаев входят краевые и винтовые дислокации.

**14.2.1. Краевые и винтовые дислокации. Вектор Бюргерса.** Дислокация — это линия, которая отделяет область кристалла, претерпевшую сдвиг, от недеформированной области (рис. 14.5). В отличие от точечных дефектов, нарушающих ближний порядок,

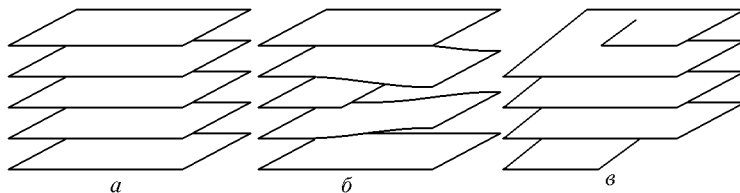


Рис. 14.5. Расположение атомных плоскостей: а — в совершенном кристалле; б — в кристалле с краевой дислокацией; в — в кристалле с винтовой дислокацией

дислокации искажают кристаллическую структуру, нарушая дальний порядок. Как видно из рис. 14.5 б, оборванный внутри кристалла край атомной плоскости образует линейный дефект, называемый *краевой дислокацией*. В случае *винтовой дислока-*

ции разрыва атомных плоскостей нет, однако атомные плоскости лишь приблизительно параллельны. Фактически кристалл состоит из одной винтообразно изогнутой атомной плоскости. Осью дислокации является линия, вокруг которой, подобно винтовой лестнице, «поднимается» атомная плоскость.

В качестве геометрической характеристики дислокации применяют *вектор Бюргерса*  $\mathbf{b}$ . Проведем вокруг данной дислокации замкнутый контур — *контур Бюргерса*. Этот контур составляется из последовательных трансляций, проведенных от одного узла решетки к ближайшему соседнему узлу вплоть до возвращения с другой стороны к начальному положению (рис. 14.6). Сначала контур Бюргерса следует провести в идеально совершенном кристалле. Если затем контур, состоящий из того же числа звеньев, провести вокруг линии дислокации, он окажется разомкнутым. Вектор

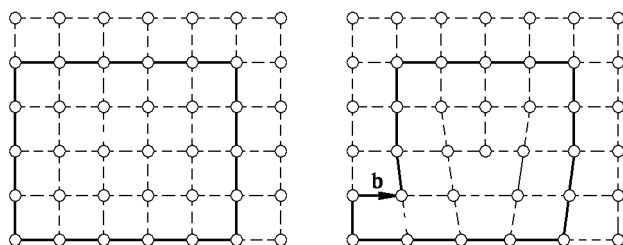


Рис. 14.6. К определению вектора Бюргерса на примере краевой дислокации. Сплошная линия — контур Бюргерса

трансляции, который необходимо провести для замыкания контура, и будет называться вектором Бюргерса. В случае *краевой дислокации* (рис. 14.6) вектор Бюргерса *перпендикулярен линии дислокации*, его длина равна «лишнему» межплоскостному расстоянию, образовавшемуся благодаря оборванной плоскости. Для *винтовой дислокации* вектор Бюргерса *параллелен линии дислокации* и по величине равен шагу винта. Возможны и более сложные случаи — образование дислокаций при углах между линией дислокации и вектором Бюргерса, лежащих в пределах от  $0$  до  $90^\circ$ .

Краевые дислокации возникают, например, при сдвиговом механическом напряжении кристалла. Под его действием дислокация перемещается через кристалл и, в конце концов, выходит на его поверхность с образованием элементарной ступеньки, высота которой соответствует вектору Бюргерса (рис. 14.7). На атомарном уровне это означает, что происходит эстафета разрыва химических связей, и этот процесс будет идти наиболее успешно в определенных кристаллографических плоскостях и, конечно, облегчается наличием уже существующих в кристалле дислокаций.

Дислокация не может начинаться или оканчиваться внутри кристалла и должна либо замыкаться сама на себя, образуя дисло-

рациональную петлю, либо выходить на свободную поверхность, либо встречаться с другими дислокациями. Действительно, если перемещать контур Бюргерса вдоль линии данной дислокации, скачок

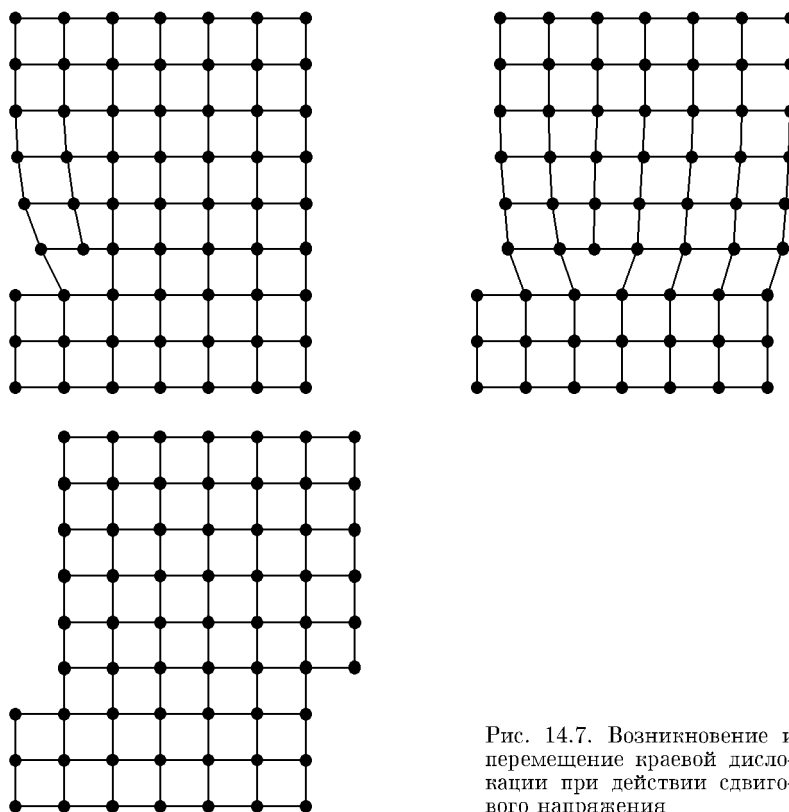


Рис. 14.7. Возникновение и перемещение краевой дислокации при действии сдвигового напряжения

смещений, измеряемый длиной вектора Бюргерса, должен оставаться неизменным на всем протяжении линии дислокации. Это следует из того, что контур Бюргерса, окружая дислокацию, располагается вдоль траектории, свободной от дефектов. Если предположить, что линия дислокации все-таки оканчивается в кристалле, то контур Бюргерса, перемещенный вдоль продолжения дислокации в бездефектную часть кристалла, должен соответствовать совершенному кристаллу, где по определению вектор Бюргерса равен нулю. Такое «уничтожение» линии дислокации может возникнуть только благодаря добавлению недостающей части атомной плоскости, что, очевидно, невозможно.

Линейные и точечные дефекты не независимы друг от друга. В частности, дислокации могут возникать вследствие скопления

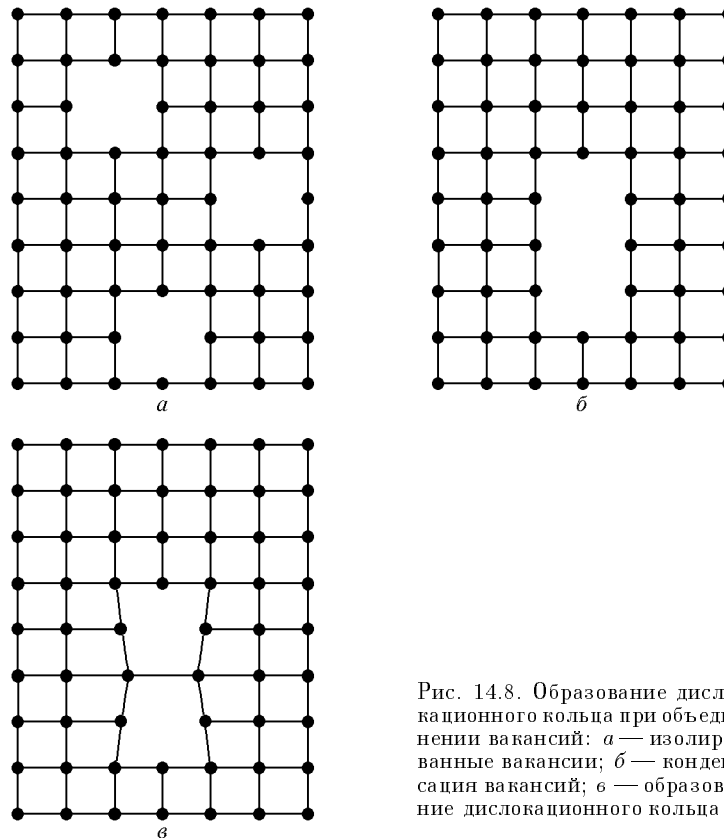


Рис. 14.8. Образование дислокационного кольца при объединении вакансий: *a* — изолированные вакансии; *б* — конденсация вакансий; *в* — образование дислокационного кольца

вакансий. На рис. 14.8 показано образование дислокационного кольца благодаря конденсации вакансий.

**14.2.2. Дислокации и механические свойства кристаллов.** Пластическая деформация твердого тела при наименьших затратах энергии может возникнуть, если создать в нем сдвиговые деформации определенной величины. Действительно, известно, что сдвиговые упругие константы примерно вдвое меньше констант продольной деформации. Для кубических кристаллов для сдвига в направлении  $[100]$  в плоскости  $(001)$  упругий модуль сдвига равен:  $G = C_{44}$ . Следуя Френкелю, рассмотрим метод оценки критического скалывающего напряжения в кристалле. Используя закон

Гука, для взаимосвязи механических напряжений  $\sigma$  и деформации  $\varepsilon$  в этом случае запишем:

$$\sigma = G\varepsilon = G\frac{x}{d}, \quad (14.27)$$

где  $x$  — смещение атомной плоскости при деформации,  $d$  — межплоскостное расстояние. В качестве модели примем, что в результате сдвигового напряжения происходит относительное смещение

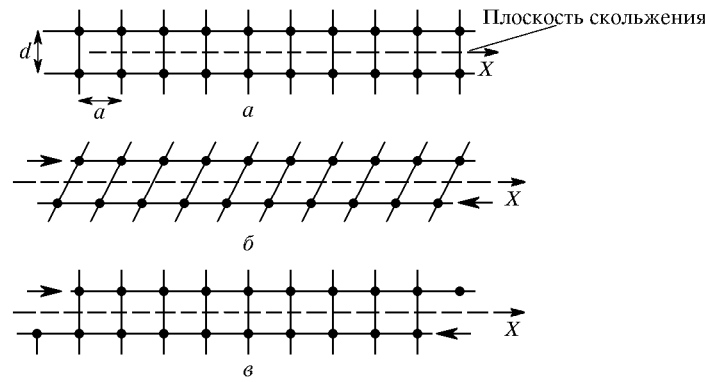


Рис. 14.9. Модель сдвиговой деформации кристалла со скольжением атомных плоскостей: *a* — невозмущенная решетка; *б* — деформированная решетка; *в* — смещение атомных плоскостей в новое равновесное состояние

атомных плоскостей, сопровождающееся скольжением одной плоскости относительно другой (рис. 14.9). В кристалле, свободном от напряжений, атомы располагаются так, чтобы свести к минимуму потенциальную энергию. При действии внешних сил, вызывающих сдвиговые деформации, в качестве реакции возникают напряжения сдвига. В случае превышения некоторого предельного значения происходит смещение одной атомной плоскости относительно другой на величину параметра решетки в плоскости скольжения. Следовательно, характер такого движения с «проскальзыванием» требует, чтобы сдвиговое напряжение было периодической функцией смещения  $x$ . Используя простой синусоидальный закон, запишем:

$$\sigma = A \sin \left( \frac{2\pi x}{a} \right), \quad (14.28)$$

где  $a$  — межатомное расстояние. Для малых смещений выполняется:

$$\sigma \approx A \frac{2\pi x}{a}. \quad (14.29)$$



Сравнивая (14.29) и (14.27), легко вычислить значение постоянной  $A$ . После подстановки этой величины в (14.28) получим:

$$\sigma = \frac{aG}{2\pi d} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right). \quad (14.30)$$

Максимум напряжения сдвига достигает при  $x = a/4$ :

$$\sigma_{\max} = \frac{aG}{2\pi d}. \quad (14.31)$$

Для случая сдвига в кубическом кристалле с ориентацией вдоль главных осей  $a = d$ , следовательно, *критическое скалывающее напряжение* имеет величину

$$\sigma_{\text{кр}} = \frac{G}{2\pi}. \quad (14.32)$$

Следовательно, критическое напряжение сдвига примерно равно  $1/6$  от сдвигового упругого модуля. В более точной теории, развитой для ГЦК и ГПУ кристаллов, этот коэффициент уменьшается до  $1/30$ . Однако и то, и другое значения очень далеки от опытной величины критического скалывающего напряжения в реальных кристаллах (табл. 14.3). Поскольку  $\sigma_{\text{кр}}$  отвечает напряжению, при котором развивается пластическая деформация, в эксперименте  $\sigma = f(\varepsilon)$  значение  $\sigma_{\text{кр}}$  соответствует *пределу упругости* (наибольшему напряжению, при котором еще не наблюдается пластическая деформация). Сравнение приведенных в табл. 14.3 значений показывает, что особенно велико рассогласование для монокристаллов (на 4 порядка величины), оставаясь значительным и для сплавов — дюралюминия и стали. Такое различие стимулировало поиск причин, приводящих к относительной неустойчивости реальных материалов к сдвиговым деформациям. В предложенной теории никак не учитывалось наличие дислокаций, которые играют роль своеобразной смазки в процессах скольжения атомных плоскостей, поскольку сильно ослабляют их взаимодействие. В пользу этого предположения говорит тот опытный факт, что специальным образом выращенные бездислокационные кристаллы (нитевидные кристаллы — «усы») имеют предел упругости, близкий к теоретически возможному. Сравнивая данные по одному и тому же материалу — алюминию (в виде моно- и поликристаллов, а также механически обработанных образцов), и сплаву алюминия с кремнием (дюралюминию), можно увидеть, что, хотя упругий модуль сдвига практически не меняется, их механические свойства радикально улучшаются от монокристалла к сплаву. Причины этого явления связаны, прежде всего, со способностью дислокаций к движению, а также с их концентрацией в материале.

Таблица 14.3. Расчетные и экспериментальные значения критического скальвающего напряжения

Материалы	Сдвиговый упругий модуль $G$ , $10^{10}$ Па	Критическое скальвающее напряжение $\sigma_{кр}$ , $10^6$ Па (эксперимент)	$\frac{G}{\sigma_{кр}^{экс}}$
Серебро (монокристалл)	2,9	0,6	48000
Алюминий (монокристалл)	2,5	0,4	62500
Алюминий (поликристалл)	$\sim 2,5$	25	1000
Алюминий, подвергнутый механической обработке (волочение)	$\sim 2,5$	99	250
Дюралюминий	$\sim 2,5$	360	70
Железо (поликристалл)	7,7	150	$\sim 500$
Закаленная сталь	$\sim 8$	650	$\sim 120$

Концентрация дислокаций, в отличие от точечных дефектов, не подчиняется термодинамическим закономерностям. Дислокации возникают уже на стадии роста кристаллов в большинстве технологических процессов получения материалов. Однако числом дислокаций можно управлять с помощью определенных технологических приемов. Будем сравнивать свойства материалов с чистыми монокристаллами того же вещества. Монокристаллы многих металлов обладают сходными механическими свойствами: они обладают высокой пластичностью, имеют сравнительно низкий *предел текучести* (значение механического напряжения, при котором в твердом теле возникают необратимые пластические деформации. Физической характеристикой материала не является). Упрочнение металлов и сплавов (повышение сопротивления пластической деформации) достигают, затрудняя движение дислокаций и препятствуя их размножению. Рассмотрим некоторые способы упрочнения.

Механическое торможение дислокаций производится путем введения в чистое вещество примесей или атомов, образующих с основными атомами решетки твердый раствор. Чужеродные атомы, представляя собой механическое препятствие на пути движения дислокаций, как бы «зашпиливают» их. При растворении в железе легирующей добавки — углерода — происходит образование новой фазы — карбида железа, частицы которого также закрепляют дислокации, благодаря чему сплавы железа с углеродом (стали) много прочнее чистого железа. Тем самым возникает парадоксальный результат — для повышения механических свойств следует химически загрязнить материал!

Другой, не менее парадоксальный, результат упрочнения кристаллических материалов достигается путем их пластической де-

формации. Различные виды термомеханической обработки (прокат, волочение, ковка и др.), вызывая пластические деформации и, тем самым, нарушение строения кристаллической решетки, приводят к образованию предельного числа дислокаций. В результате движение данной дислокации в плоскости скольжения затруднено или вовсе отсутствует вследствие наличия других дислокаций, понижающих плоскость скольжения. Такой способ называют *деформационным упрочнением* или *наклепом*.

Рассмотренные механизмы упрочнения становятся неэффективными при высоких температурах. В этой области будут быстро протекать процессы диффузии, которые, «залечивая» несовершенства решетки, способствуют уменьшению концентрации дислокаций. Естественно, что увеличить их число можно механической деформацией. Иллюстрацией этого обстоятельства является эффектный опыт: отожженная медная полоска становится очень пластичной и мягкой, однако, если резко закрутить ее, например, вокруг запястья, то такой «браслет» уже не удастся легко снять!

В 1964 г. Вагнер и Эллис открыли новый механизм роста: кристалла в системе пар–жидкость–кристалл (ПЖК). Особенности этого метода, по которому растут многие кристаллы металлов и полупроводников (Ge, GaAs, SiC, ZnS, Cu, Sn, В и др.), приводят к получению нитевидных (диаметр — 0,1–2 мкм, длина — 2–10 мм) кристаллов — «усов», имеющих совершенную кристаллическую бездислокационную структуру.

Склонность материала к пластическим деформациям тесно связана с природой преимущественного типа химической связи. В кристаллах с металлической связью одни части решетки могут смещаться друг относительно друга на значительные расстояния, при этом валентные электроны, принадлежащие одновременно всему кристаллу, обеспечивают высокую пластичность кристалла. Такие материалы допускают значительные пластические деформации без разрушения (до 15%) и имеют достаточно низкий предел упругости.

В известной мере, противоположными механическими свойствами обладают материалы с преимущественно ковалентной связью. Действительно, такая химическая связь пространственно ориентированна и сильно ослабляется уже при малых смещениях атомов относительно друг друга. При сдвиговой деформации после разрыва химической связи такого типа атом «не успевает» образовать новую связь с соседним атомом, в результате чего происходит процесс *хрупкого разрушения* (наступающего после незначительной пластической деформации или без нее). Поэтому материалы с ковалентной химической связью (алмаз, Si, Ge, Sb, As, Se, ...) разрушаются сразу при достижении или незначительном превышении предела упругости. Отметим, что такие материалы имеют самые высокие значения предела упругости и твердости. Отме-

тим, что сплав железа с углеродом при избыточных концентрациях углерода — белый чугун — приобретает несвойственные чистому железу твердость и хрупкость, главным образом, благодаря наличию значительного количества второй фазы — карбида железа, имеющего ковалентные тетраэдрические связи.

Материалы с преимущественно ионной связью с точки зрения механических свойств занимают промежуточное положение между металлами и ковалентными кристаллами. Ионная связь не имеет столь выраженной направленности, как ковалентная, но и не столь «подвижна», как металлическая. В результате пластические деформации таких ионных кристаллов, как NaCl, LiF, MgO, могут достигать значений 14, 8, 4% соответственно (при комнатных температурах), а чистый кристалл AgCl можно раскатать в пластинку.

Разумеется, что сказанное выше имеет смысл при нормальных температурах. При высоких температурах практически все вещества пластичны, при низких — приобретают черты хрупкого разрушения. Впрочем, чистое железо пластично вплоть до 4 К.