

НЕСЪВЪРШЕНСТВА (ДЕФЕКТИ) В СТРОЕЖА НА КРИСТАЛИТЕ

В кристалите винаги съществуват отклонения от правилния геометричен начин на подреждане на атомите. Тези отклонения се наричат несъвършенства или дефекти. Изучаването им е необходимо, тъй като влияят върху почти всички свойства и върху хода на редица процеси, протичащи при формирането на структурата. При това влиянието на дефектите не винаги е в посока на влошаване на свойствата – напротив, често специфични характеристики могат да се достигнат именно чрез създаване и въвеждане на контролирано количество особени дефекти в кристалната решетка.

Дефект в кристалния строеж – разбира се нарушаване на периодичността в подреждане на атомите, което може да бъде нулмерно, т.е. с минимални размери, едномерно – при него дефектът има дължина, но няма височина и дебелина и двумерно, т.е. дефектът има две измерения (дължина и широчина, но няма дебелина). Именно по броя на измеренията, чрез които може да се опише дефектът, се прави класификация на дефектите. От термодинамична гледна точка дефектите се класифицират на устойчиви и неустойчиви. Получават се както при образуването (нарастването) на кристалите, така и при външни въздействия върху тях.

От геометрична гледна точка те могат да се класифицират в три основни групи:

- Нулмерни (точкови дефекти)
- Едномерни (линейни дефекти)
- Двумерни (повърхностни дефекти)

ТОЧКОВИ ДЕФЕКТИ

Точкови дефекти – нарушения на идеалната кристална решетка около една точка, т.е. и в трите измерения техните размери не надминават няколко междоатомни разстояния. Към тях се отнасят **примесни чужди атоми** в кристалите, свободни от атоми (йони) възли на решетката - **ваканции**, атоми от основни елементи, които застават в междувъзлията – **дислоцирани атоми**.

Примесните атоми - винаги съществуват в кристалната решетка дори на много чисти вещества. Те образуват едни от най-важните и най-разпространените дефекти в структурата на реалните кристали. В зависимост от природата и количеството на примесите те могат да се намират в материала в разтворено състояние или във вид на големи и по-малки включвания (под формата на самостоятелни кристални зърна). За разтвореност на примесите и за съответни точкови дефекти в

кристалите се говори, когато атомите им заместват част от атомите на основното вещество, т.е. заемат възли от решетката, или са разположени (вместени) в междувъзлията. В първия случай се получава твърд разтвор чрез заместване фигура 1а, а във втория – твърд разтвор чрез вместване (внедряване) фигура 1б.



Фигура 1 Равнини от кристал с разтворени чрез заместване (а) и чрез внедряване (б) чужди атоми

И в двата случая чуждите атоми предизвикват деформиране на кристалната решетка, което изменя свойствата на кристала. Този факт се използва в техниката като полезен ефект за създаване на сплави, които имат по-голяма якост от чистите метали, по-високо електросъпротивление и др. При полупроводниците чуждите атоми над определени много малки концентрации са особено вредни за свойствата на материала.

Ваканциите се образуват в процеса на кристализация или в резултат на усилването на трептенията на атомите при повишаване на температурата, когато един атом може да напусне своя възел в кристалната решетка и да заеме точка в междувъзловото пространство. Равновесният брой на ваканциите N_B зависи от температурата и може да се представи чрез формулата:

$$N_B = N \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

където N е общият брой на атомите в кристала, Q е енергията на активация, т.е. енергията, която е необходима на атома за образуване на ваканцията, k е константата на Болцман, T е абсолютна температура в $^{\circ}\text{K}$.

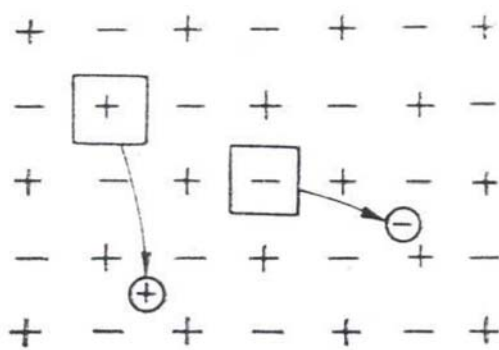
Уравнението показва експоненциално нарастване на броя на ваканциите при повишаване на температурата.

Дислоцираните атоми създават значителни деформации в кристалните решетки на металните материали, тъй като те имат една от плътно подредените структури (обемноцентрирана кубична решетка, стенноцентрирана кубична решетка или хексагонална плътно опакована решетка). При тях междувъзловите пространства са

много малки и вметването в тях на дислоциран атом води до значително разместване на съседните атоми.

Разпределението на енергията между атомите на твърдите тела, както и между молекулите на газовете и течностите е много неравномерно. При всяка температура в кристалите има атоми, които имат енергия, много по-голяма, както и атоми с много пъти по-малка енергия от средната стойност. Тези динамично променящи се отклонения се наричат **енергийни флуктуации**. Атомите, които в даден момент имат достатъчно много енергия, могат не само да се отделят на значителни разстояния от равновесното си положение, но и да преодолеят потенциалната бариера, създавана от съседните атоми. Така те преминават в ново обкръжение – друга кристална решетка. Този процес наподобява изпарение и кондензиране – атомите се „изпаряват” от своите възли и „кондензират” в междувъзлията. Процесът се съпровожда с възникването на два вида точкови дефекти – ваканции (вакантни възли) и дислоцирани атоми (атоми в междувъзлията). Такива дефекти се наричат **дефекти по Френкел**.

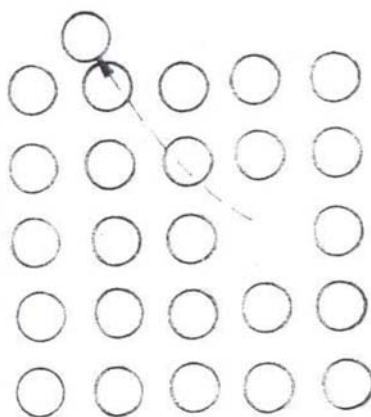
Дефекти по Френкел – възниква двойка: **ваканция** – **дислоциран атом**. Атомите в междините възникват за сметка на образуването на вакантни места – вътрешно изпарение.



Фигура 2 Възникване на дефекти по Френкел

Обикновено точковите дефекти са неустойчиви и не могат да се локализират на едно място. Благодарение на топлинното движение на атомите ваканциите и дислоцираните атоми могат да изменят своето положение, т.е. да се преместват. Преместването на атомите на основния метал от едно равновесно положение в решетката в друго е наречено самодифузия, а най-малката енергия, необходима за това преместване – активираща енергия. Самодифузията води до движение на ваканциите и дислоцираните атоми и се ускорява при повишаване на температурата.

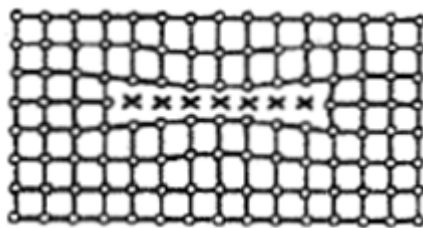
Дефекти по Шотки – свързани са с отделянето на атоми или йони от повърхността на кристала. При това на повърхността на кристала се образуват ваканции, които дифундират във вътрешността му чрез последователно заместване с атоми от кристалната решетка. Този процес се нарича разтваряне на празното пространство в кристала. Тези ваканции не са свързани с преминаване на атоми в междувъзлията.



Фигура 3 Възникване на дефекти по Шотки

ЛИНЕЙНИ ДЕФЕКТИ

Линейни дефекти – наричат се дефектите, които имат голяма дължина, но са ограничени в другите две измерения. Към тях могат да се отнесат така наречените вериги от ваканции фигура 2, а също и вериги от дислоцирани или чужди атоми.



Фигура 4 Верига от ваканции

Трябва да се има предвид, че макар при движение на точковите дефекти вероятността да се образуват такива дефекти да е голяма, то тяхната устойчивост е много малка.

Към устойчивите линейни дефекти, които имат голямо значение за свойствата на кристалите, спадат така наречените дислокации. Дислокациите се делят на три вида – прагови, винтови и смесени.

Прагова дислокация – на фигура 5 е представена прагова дислокация, наречена още дислокация на Тейлър.

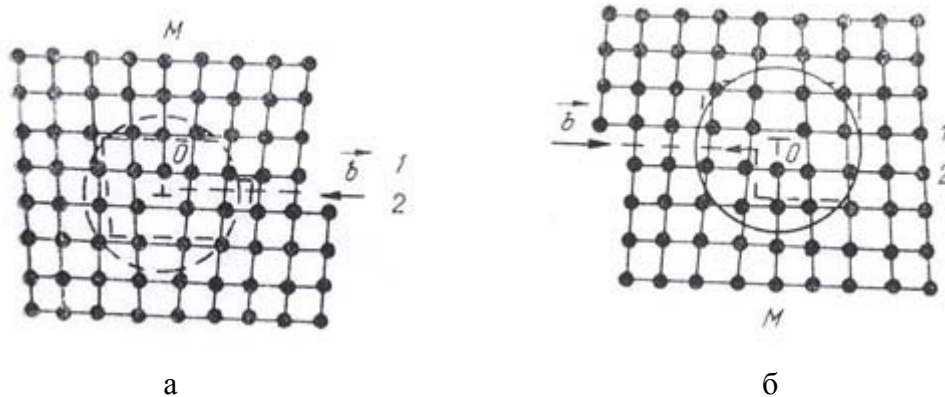


Фигура 5 Прагова дислокация

Вижда се, че горната част на кристала съдържа една допълнителна атомна равнина. Тази равнина се нарича екстраравнина. Около края на екстраравнината се създават микродеформации в решетката, които са около центъра на окръжността и са нанесени с прекъсната линия на схемата. По такъв начин в равнината на чертежа – т.е. в двете направления, дислокацията има много малки размери, а в третото направление (оста на дефекта), което е перпендикулярно на равнината на чертежа и следва екстраравнината, дислокацията преминава като дефект през целия кристал или през значителна част от него. Съществуват два вида прагови дислокации – положителна и отрицателна.

Положителна прагова дислокация – екстраравнината е в горната част на кристала (фигура 6 а).

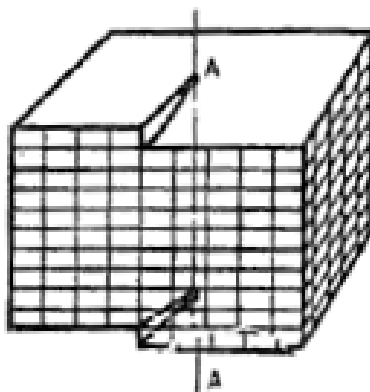
Отрицателна прагова дислокация – екстраравнината е в долната част на кристала (фигура 6 б).



Фигура 6 Разположение на атомите около оста на прагова дислокация

Разделянето на дислокациите на положителни и отрицателни е условно, но е необходимо за случаи, когато се разглежда взаимодействието между близкостоящи една до друга дислокации с различни знаци.

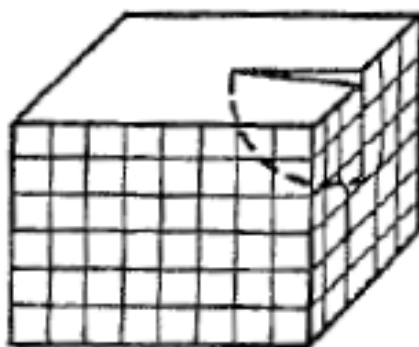
Винтова дислокация на фигура 7 е представен модел на винтова дислокация наречена още дислокация на Бюргерс.



Фигура 7 Винтова дислокация

Названието винтова е свързано с това, че тази дислокация превръща дадено семейство от успоредни равнини в непрекъсната винтова равнина. Направлението на винта може да бъде дясно или ляво. Поради това винтовите дислокации също могат да бъдат с различни знаци. Оста на дислокацията е означена с АА.

Смесена дислокация на фигура 8 е представен модел на смесена дислокация. Смесената дислокация, както показва и нейното име, е комбинация от една прагова и една винтова дислокация. Нейната ос винаги има форма на сложна крива линия.

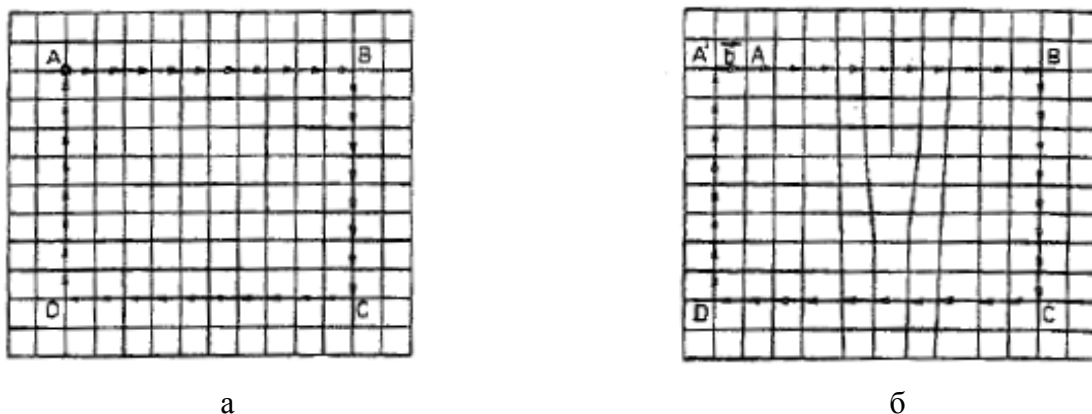


Фигура 8 Смесена дислокация

За да се определи дали даден линеен дефект е дислокация или не и какъв вид е дислокацията, се прави следното мислено построяване. В идеален (бездефектен)

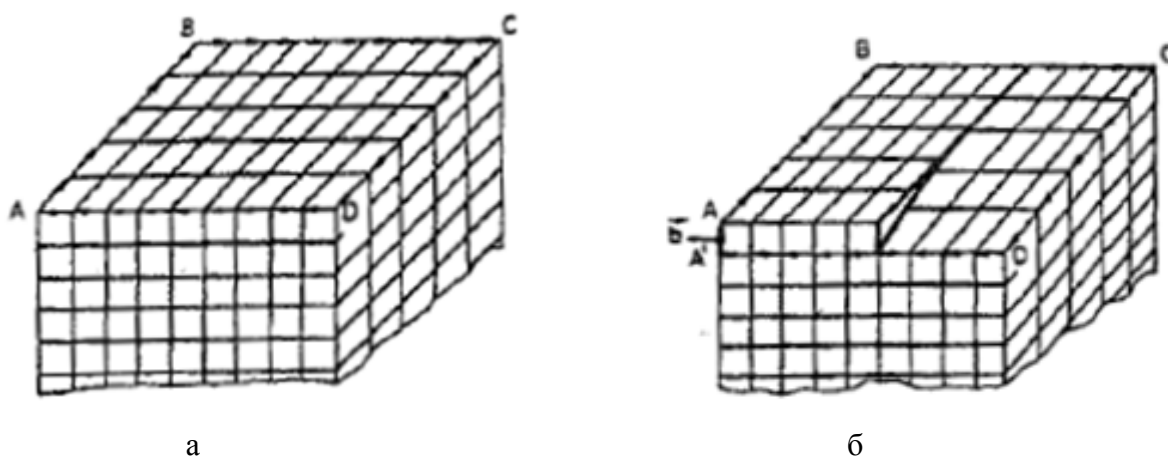
кристал, представен на фигура 9 а се прокарва затворен контур ABCDA, съставен от вектори, имащи дължина едно междоатомно разстояние.

След това точно такъв контур се построява около дефекта в реалния кристал. Ако контурът в реалния кристал не се затваря фигура 9 б, разглежданият дефект е дислокация. Допълнителният вектор $\vec{b}$, с който се затваря контурът (съединява се точка А с точка А'), се нарича вектор на Бюргерс, а контурът – контур на Бюргерс.



Фигура 9 Контур и вектор на Бюргерс при прагова дислокация

Вектор на Бюргерс – вектор $\vec{b}$, затварящ определен контур в реалната кристална решетка. Той е характеристика на всяка дислокация и показва посоката и големината на преместването, което е довело до създаване на дефект от дислокационен тип. На фигура 10 а и б е показано построяването на вектор на Бюргерс за винтова дислокация.



Фигура 10 Контур и вектор на Бюргерс при винтова дислокация

При прагова дислокация фигура 9 векторът на Бюргерс е перпендикулярен на оста на дислокация, а при винтовата дислокация фигура 10 векторът на Бюргерс е

успореден на оста на дислокация. При смесена дислокация векторът на Бюргерс е под някакъв променлив ъгъл спрямо оста. В единия си край тя може да бъде прагова, а в другия – винтова.

Ако такъв контур се прекара около някакъв точков дефект или верига от вакансии (фигура 4), той ще се затвори. Следователно дислокациите създават вътрешни размествания, които математически могат да се характеризират с вектора на Бюргерс, докато точковите дефекти и комбинациите от тях не могат да се характеризират по този начин.

Големината на вектора на Бюргерс характеризира енергията на еластичните деформации в решетката, предизвикани от дислокацията. В зависимост от големината му дислокациите биват единични (векторът на Бюргерс е равен на едно междуатомно разстояние) и многократни (векторът на Бюргерс е равен на няколко междуатомни разстояния). Многократните дислокации предизвикват значително по-големи деформации отколкото единичните, но са енергийно по-неустойчиви и много лесно се разпадат.

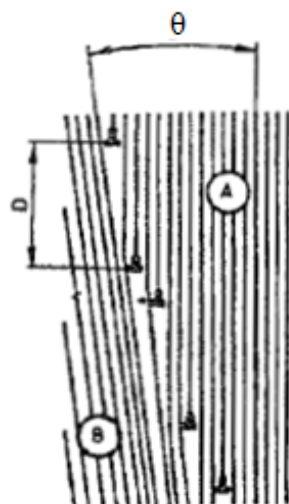
ПОВЪРХНОСТНИ ДЕФЕКТИ

Образуват се две групи повърхностни (двумерни) дефекти:

- Граници, разделящи кристалите на обемни участъци, които се различават по кристалографската си ориентация, граници между тъй наречените двойници, граници между самите кристали и т. н.
- Дефекти в редуването (подреждането), разделящи области от кристала, между които е нарушена последователността в редуването на кристалографските равнини.

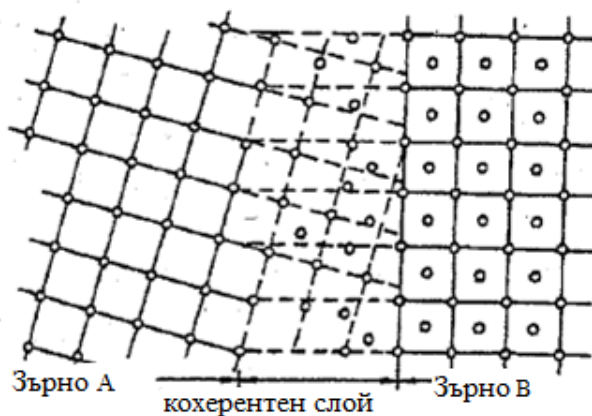
Участъците в рамките на един кристал, които се различават по ориентация, се наричат мозаечни блокове или просто блокове. На фигура 11 е показана схема на строежа на границата между два блока А и В.

Завъртането на единия блок спрямо другия е на много малък ъгъл θ (до един градус). Границата съдържа много прагови дислокации с един и същи знак. Освен това могат да съдържат различни по вид дислокации. Фигура 11 може да даде представа и за строежа на граничните слоеве на зърната при поликристалните тела. Разбира се границите между зърната съдържат много повече несъвършенства.



Фигура 11 Схема на граница между блок А и блок В

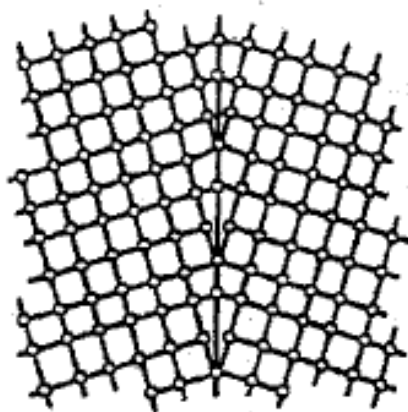
Понякога зърна с различен състав и строеж са отделени помежду си с преходен слой, наречен кохерентен фигура 12.



Фигура 12 Кохерентен слой между две зърна

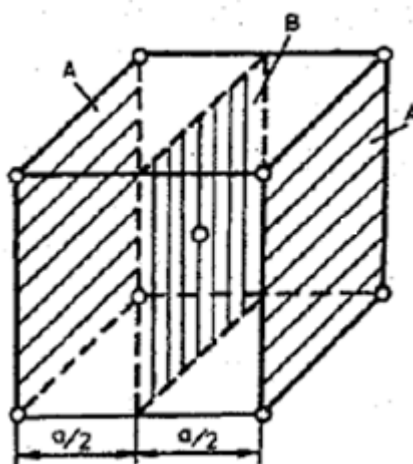
В него атомите са подредени по особен начин. Под влияние на закономерностите в подреждането на едното зърно те се стремят да застанат по един начин, а под влияние на другото зърно – имат друг строеж. Всъщност кохерентният слой е преходен по строеж и е силно дефектен. При наличие на такъв слой рязката граница между зърната изчезва. Широчината на граничния слой става неимоверно голяма. Казва се, че зърната са кохерентно свързани.

Повърхностен дефект е и границата между тъй наречените **двойници в зърната**. Това са участъци на зърна, които са огледален образ един на друг (фигура 13).



Фигура 13 Двойници

Повърхностен ефект е и така нареченият **дефект в подреждането**. Ако се разгледа редуването на кристалографски равнини в каквото и да е направление при обемноцентрираната кубична решетка фигура 14, ще се установи, че първата равнина се формира от някакъв слой от атоми А. Следващата се образува от друг слой В, който е изместен спрямо първия. Третият слой не е отместен спрямо първия и може да се означи с А. Следователно в кристала се редуват слоеве АВАВ. Следователно всяка дислокация в кристал с обемноцентрирана кубична решетка създава дефектност не само по направление на дислокацията, т.е. около края на екстраравнината, но и през целия кристал под нея. Тук се срещат две равнини от типа А, т.е. нарушава се редуването на равнините. Това е тъй наречения дефект в подреждането, който като вид повърхностен дефект има аналози и в други видове кристали.



Фигура 14 Дефект в подреждането за обемноцентрираната кубична решетка

На практика всички физични, химични, механични и технологични свойства на твърдите тела и на произвежданите от тях разнообразни изделия зависят освен от строежа на атома и природата на химичните връзки в кристалите и от дефектите в тях.