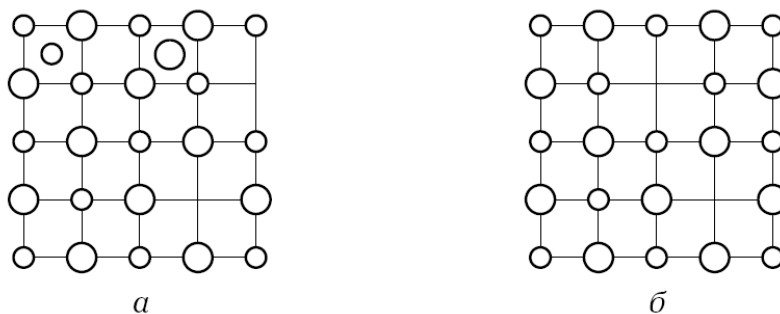


Структурни дефекти в кристалите

Съществено влияние на физическите свойства на твърдите тела оказват дефектите в кристалния строеж, които са присъщи на всички реални кристали. Нарушения на периодическото разположение на частиците в реалните кристали могат да бъдат предизвикани от химически и от структурни дефекти. Структурните дефекти се делят на точкови или нулевомерни, линейни или едномерни, повърхностни или двумерни и обемни или тримерни.

Точкови дефекти



Фиг. 1. Дефекти по Френкел (а) и по Шотки (б)

Такива са дефекти по Шоттки (ваканции), дефекти по Френкел (двойка дефекти — ваканция и междувъзлов атом) и натрупване на ваканции.

Точковите дефекти предизвикват нарушения в структурата на кристала в малка област от няколко междуатомни разстояния. Наличието на точкови дефекти води до намаляване на свободната енергия на кристала. В повечето случаи точковите дефекти се образуват в резултат на термическо възбуждане, т.к. фононите с голяма енергия предизвикват отместване на йоните при техните взаимодействия. При въздействия с високоенергетични излъчвания се появяват радиационни нарушения — отместване на атоми. Точкови дефекти могат да възникнат при пластична деформация на кристала.

Точков дефект по Шотки Когато в резултат на някакво външно въздействие атомът се „изпарява“, т.е. напуска кристала, и се образува ваканция — свободен възел в кристалната решетка (фиг. 1, б). При това на повърхността на кристала се образуват ваканции, които дифундират във вътрешността му чрез последователно заместване с атоми от КР. Този процес се нарича разтваряне на празното пространство в кристала. Образването на дефектите е свързано с увеличаване на вътрешната енергия на системата и на ентропията. Броят на дефектите по Шотки се изразява така:

$$x = z e^{-\frac{E_1}{kT}},$$

където x е равновесната концентрация на дефектите по Шотки при дадена температура T , E_1 — енергията за образуване на една ваканция, z — количеството атоми в 1 грамол, k — константата на Болцман.

Дефекти по Френкел — двойка дефекти: ваканция — атом в междините. Атомите в междините възникват за сметка на образуването на вакантни места — вътрешно изпарение (рис. 1., а).

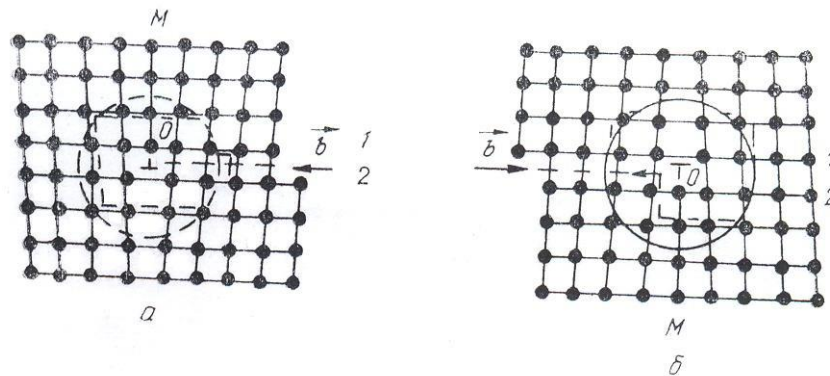
Броят на дефектите по Френкел се пресмята така:

$$x = \sqrt{zz'} \exp\left(-\frac{E_3}{2kT}\right),$$

където E_3 – енергията, необходима за преминаване на атом от неговото нормално място в междината на КР, z – брой заети места /възли/; z' – брой междинни.

Точковите дефекти мигрират в обема на кристала. Ако ваканция и междувъзлов атом си взаимодействат, то те могат да анихилират. Възможно е едновременното образуване на катийонна и анионна ваканция в йонните кристали, което запазва електроненутралитета в кристалите. Образуването на две ваканции една до друга е свързано с по-малка загуба на енергия, в сравнение с образуването на две изолирани ваканции. Така при точковите дефекти може да се образуват струпвания – комплекси от дефекти.

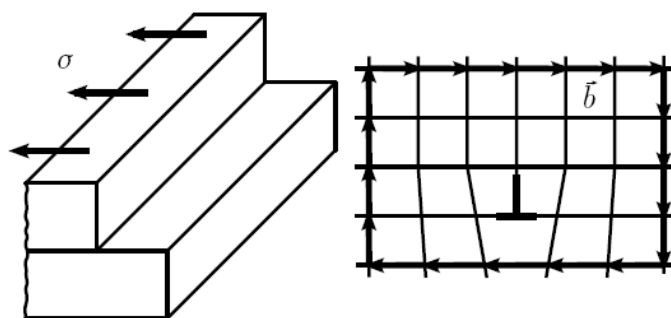
Линейни дефекти. Към линейните дефекти се отнасят дислокациите. Дислокацията е нееднородна еластична деформация, съсредоточена около дадена линия. Различават се прагови (или линейни) и винтови (или спирални) дислокации. Дислокациите се образуват в процеса на израстване на кристалите и при механични напрежения на срязване. Линията, отделяща деформираната област на кристала от недеформираната или изкривения ред атоми от неизкривения, се нарича ос на дислокация. В зоната на дислокация има допълнителна енергия. Праговите дислокации се означават със символите \top или \perp , където вертикалната черта показва, че е вмъкната атомна полуравнина, а хоризонталната – показва, че липсва атомна полуравнина и се наблюдава отместване. Ако допълнителната атомна полуравнина се намира над равнината на хлъзгане, дислокацията се нарича положителна - фиг. 2. а, ако е под равнината – отрицателна -фиг. 2. б.



Фиг.2. Разположение на атомите около оста на прагова дислокация.

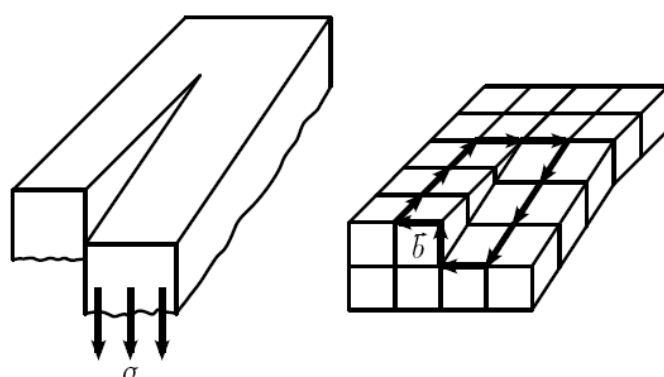
Големината и посоката на отместване в кристалната решетка се определят от вектора на Бюргерс \vec{b} .

Ако обхождаме линията на прагова дислокация по контура на Бюргерс, можем да определим вектора на Бюргерс \vec{b} , който е перпендикулярен на линията на дислокация (фиг.3.).



Фиг. 3. Контур на Бюргерс около линията на прагова дислокация.

Ако обхождаме линията на винтова дислокация по контура на Бюргерс, също можем да определим вектора на Бюргерс \vec{b} , който е успореден на линията на дислокация (фиг.4.).



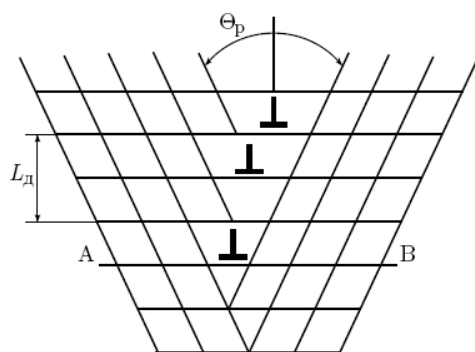
Фиг. 4. Контур на Бюргерс около линията на винтова дислокация.

Дислокациите могат да взаимодействат помежду си, при което се наблюдава топлинен ефект. Ако $b^2 > b_1^2 + b_2^2$, където \vec{b}_1 и \vec{b}_2 са векторите на Бюргерс на двете новообразували се дислокации при самопроизволното разцепване на старата дислокация с вектор \vec{b} . Плътноста на дислокациите в отгreti кристали е в границите $(10^6 - 10^{13}) \text{ m}^{-2}$, а в деформирани - $(10^{13} - 10^{18}) \text{ m}^{-2}$. Дислокациите при въздействието на неголеми външни механични напрежения могат да се размножават като $\vec{b} = \vec{b}_1 + \vec{b}_2$ и така тяхната концентрация нараства. При взаимодействие с ваканция дислокацията може да се приплъзне перпендикулярно на полуравнината на приплъзване. При аниhilация на две дислокации с противоположен знак \uparrow и \downarrow може да се образува ваканция.

Наличието на дислокации се изследва експериментално с няколко метода. Най-често се използва механохимичният ефект – в мястото на повърхността на кристала, където излиза дислокацията, скоростта на химическото ецване е много по-голямо от това за останалата повърхност на кристала. В резултат на това се образуват ямки при ецване, които се наблюдават с оптичен микроскоп.

Повърхностни дефекти. Към тях се отнасят дефекти, образувачи мозаична структура на повърхността на кристала – блокове, двойници, дефекти на опаковката.

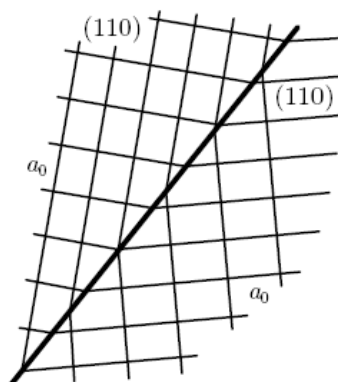
Блоковете са участъци с подредено разположение на частиците и при допиране на два от тях се вижда, че ориентациите им на подреждане се различават (фиг.5.)



Фиг. 5. Блокове.

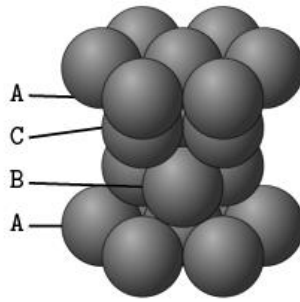
Ъгълът на дезориентация Θ_p е в диапазона от няколко секунди до няколко минути. При много дефектни кристали достига до $\sim 20^\circ$. Допиращите се блокове са разделени от граници, образувани от група дислокации – прагови и винтови. Разстоянията между дислокациите са означени с L_d . Блоквата структура увеличава енергията на кристала, а междублоквите граници са зони, които интензивно разсейват носителите на заряд и захващат доменни стени. Експериментално блоковете се наблюдават чрез метода на рентгеновата топография.

Двойниците са повърхностни дефекти, които възникват в процеса на израстването на кристалите или при механични въздействия. Структурата на двойника може да се разглежда като огледално отражение от двойниковата равнина на някаква част от кристала (фиг.6). При това двойниковата равнина е кристалографска възлова равнина, а положението на съседните на нея атоми е съгласувано с останалата част на кристалната решетка. Двойниците се различават само по ориентацията на кристалната решетка, а границата между тях малко променя енергията на кристала.



Фиг. 6. Двойници.

Дефектите на опаковката са нарушения в разположението на периодично редуващите се слоеве в сложните структури на кристалите. Например при кубичната стенноцентрирана плътна опаковка се редуват последователно слоевете ABCABC...(фиг.7.). Дефектът на опаковката се състои в нарушаване на тази последователност на слоевете. При това са възможни два вида нарушения – дефект на изваждане и дефект на въвеждане.



Фиг. 7. Кубична стенноцентрирана плътна опаковка.

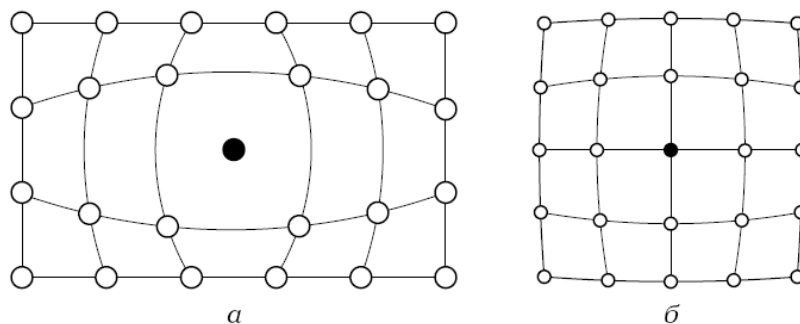
При дефекта на изваждане се премахва някой слой от последователно подредените слоеве. Например в ABCBABC отсъства слой А.

При дефекта на въвеждане се вкарва някакъв допълнителен слой. Например в последователността ABCBABC е вкаран слой В.

Дефекта на опаковката на изваждане е „двоен“ дефект на опаковката, защото е еквивалентен на два дефекта на въвеждане (единични дефекти). Например липсата на слой А е еквивалентен на въвеждането на два слоя В и С. Затова енергията на дефекта на опаковката на изваждане е малко по-голяма от енергията на дефекта на опаковката на въвеждане.

Обемни дефекти. Обемните дефекти на монокристалите са ансамбли от ваканции, които образуват микропори и микропукнатини. Ако концентрацията на ваканциите е по-голяма от равновесната, се наблюдава насоченото им преместване към празнините, което значително понижава енергията. Аналогично преместване на ваканциите се наблюдава към областите на междузърнените граници, при което се образуват микропори, захванати за границите. Към обемните дефекти се отнасят и повърхностите на реалните кристали. Разстоянието между повърхностния слой атоми и съседните слоеве атоми е малко по-голямо от това между атомните слоеве в обема на кристала. Това е така, защото атомите на повърхността не са изцяло заобиколени от съседни атоми. Повърхността на кристалите не е атомарно гладка, а съдържа стъпала.

Химични дефекти. Съвременните методи за пречистване на веществата позволяват значително да се намали концентрацията на примесите, но не е постигнато пълно пречистване от примесите.

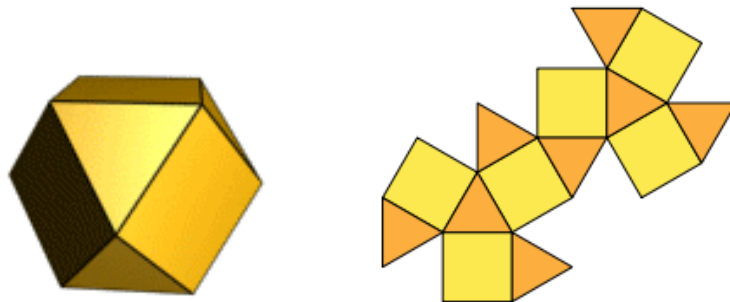


Фиг.8. Видове химически дефекти:

a - примесен атом на въвеждане, *б* — примесен атом на заместване.

Атомите на примесите взаимодействат с атомите на основното вещество и могат да се намират в него като включвания или да образуват твърд разтвор. Включванията се наблюдават като самостоятелна фаза. При образуването на твърд разтвор атомите на примесите могат да се разполагат в междувъзлията на кристалната решетка – твърд разтвор на въвеждане, фиг. 1 *a*) или във възлите на кристалната решетка – твърд разтвор на заместване, фиг. 1. *b*). За образуване на твърд разтвор на заместване е необходимо да са приблизително равни радиусите на атомите на примеса и на кристала и техните заряди да са еднакви. Ако зарядите им не са еднакви, стават допълнителни изменения, за да се запази електронеутралността на кристала. В много случаи се наблюдава нарушение на стехиометричното съотношение на анионите и катионите. Примесите като включения и твърди разтвори предизвикват изкривяване на кристалната решетка.

Кристалните твърди тела могат да се представят и като поликристали, състоящи се от произволно ориентирани малки монокристални зърна, разделени с междузърнени граници. Размерът на зърната, формата и броят на границите са много различни. Формата на зърната трябва да осигурява запълване на целия обем на поликристала. В поликристалите междузърнените граници най-често минават по шевове на границите между три зърна, което отговаря на равновесие на силите на повърхностно напрежение на междузърнените граници на ребрата и върховете на зърната. Затова формата на зърната е близка до тази на кубооктаедъра. Междузърнените граници са много дефектни: те стават стоци на ваканции, примеси и пори и имат изключително неопределена структура. На границите на зърната е възможно да се образуват микропукнатини поради взаимодействието на дислокации с границите.



Фиг. 9. Кубооктаедър.