

НЕСОВЕРШЕНСТВА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ



Все реальные кристаллические тела неидеальны: в них всегда в огромном количестве существуют нарушения структуры, называемые *несовершенствами* (или *дефектами*). Таким образом, любое отклонение от периодической структуры кристалла называется *дефектом*. Дефекты структуры оказывают сильное влияние на многие свойства кристалла - прочность, электропроводность, гистерезисные потери в ферромагнитных металлах. Свойства, которые сильно зависят от степени совершенства кристалла, называются *структурно-чувствительными*.

Кристаллографические дефекты:

1. Тепловые колебания.

2. Точечные дефекты:

а) вакансии;

б) атомы внедрения;

в) изолированные включения примеси.

3. Линейные дефекты - дислокации.

4. Поверхностные дефекты:

а) наружная поверхность твердого тела;

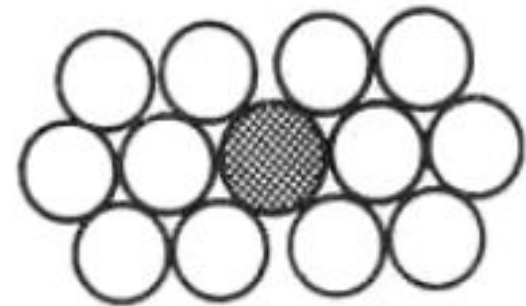
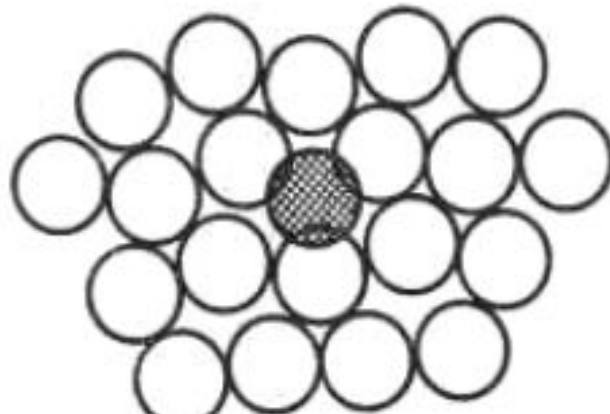
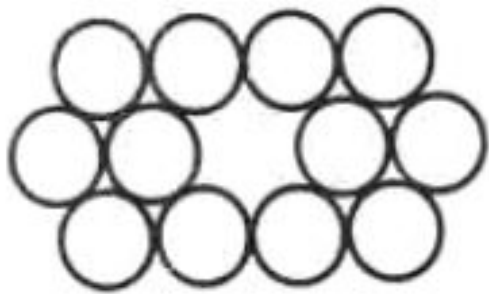
б) внутренние поверхности: границы зерен и другие внутренние границы.

ТЕПЛОВЫЕ КОЛЕБАНИЯ

Тепловые колебания атомов твердого тела имеют большое значение, но они не приводят к серьезным нарушениям идеальной структуры кристалла. Каждый атом находится в среднем на своем собственном месте. Поэтому каждый атом окружен необходимым числом ближайших соседей, которые расположены на расстояниях, примерно соответствующих совершенной структуре. Невыполнение этих условий приводит к образованию некоторых дефектов решетки: либо у атомов неправильное количество ближайших соседей, либо нарушаются расстояния до ближайших соседей. Эти дефекты в зависимости от их геометрии можно разделить на три группы: точечные, линейные и поверхностные.

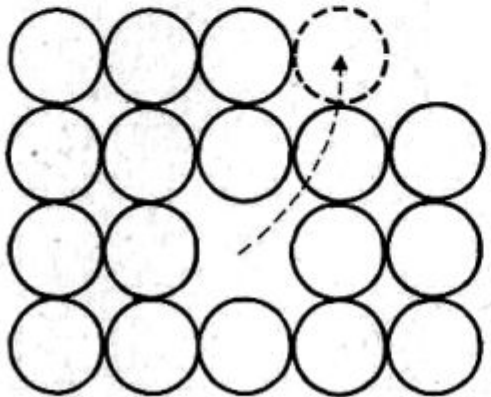
ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Точечные дефекты — это нарушения решетки в изолированных друг от друга точках решетки. Например, точечными дефектами являются вакансии, т.е. узлы решетки, в которых нет атомов (рисунок 1). Точечными дефектами могут быть атомы внедрения, т.е. лишние атомы, поместившиеся в промежутках между атомами, расположенными в узлах решетки (рисунок 2). Это могут быть примеси - инородные атомы, занимающие места в решетке (рисунок 3). Размеры этих дефектов примерно равны атомному диаметру.



ВАКАНСИИ

Присутствуют во всех кристаллах, как бы тщательно последние ни выращивались. Под действием тепловых флуктуаций в реальном кристалле постоянно зарождаются и исчезают вакансии. Внутренний атом может сорваться со своего узлового положения в решетке и перейти на поверхность (рисунок). Для этого перехода необходима энергия. Вычислить точное значение этой энергии E_v очень трудно, а точное экспериментальное измерение возможно лишь при соблюдении особенной тщательности в проведении опытов. Поэтому количество энергии, потребляемой в этом процессе, известно только в немногих случаях. Для большинства кристаллов эта энергия имеет порядок 1 эВ на вакансию.



АТОМЫ ВНЕДРЕНИЯ

Это избыточные атомы, проникшие в решетку, но не занимающие ее узлов. Эти дефекты могут быть двух видов: 1) атомы внедрения такого же типа, как в узлах регулярной решетки; 2) атомы внедрения другого типа (примеси). Дефекты этих двух видов могут существовать в любой решетке и даже сосуществовать в одной и той же решетке. Распределение энергии между атомами твердого тела, как и между молекулами газа и жидкости, является *неравномерным*. При любой температуре в кристалле имеются атомы, энергия которых во много раз больше и во много раз меньше среднего значения, отвечающего закону равномерного распределения ее по степеням свободы. Атомы, обладающие в данный момент достаточно высокой энергией, могут не только удалиться на значительное расстояние от положений равновесия, но преодолеть потенциальный барьер, созданный соседними атомами, и перейти в новое окружение, в новую ячейку. Такие атомы приобретают способность как бы «испаряться» из своих узлов решетки и «конденсироваться» во внутренних ее полостях в междоузлиях. Этот процесс сопровождается возникновением вакантного узла (*вакансии*) и атома в междоузлии (*дислоцированного атома*). Такого рода дефекты решетки называются *дефектами по Френкелю*.

Расчет показывает, что равновесное количество внедрившихся атомов при данной температуре определяется следующим соотношением:

$$n_{\Phi} = ANe^{-E_{\Phi}/kT}$$

E_{Φ} - энергия образования внедрения, по порядку величины равная единицам электронвольт;

N - число узлов решетки в данном объеме;

A - целое число (обычно близкое 1), характеризующее количество одинаковых междоузлий в расчете на один атом решетки.

Помимо внутреннего испарения возможно полное или частичное испарение атомов с поверхности кристалла. При полном испарении атом покидает поверхность кристалла и переходит в пар. При частичном испарении атом переходит с поверхности в положение над поверхностью. В том и другом случаях в поверхностном слое кристалла образуется вакансия. При замещении вакансии глубже лежащим атомом она втягивается внутрь кристалла и диффундирует по его объему. Этим вакансиям уже нельзя сопоставить дислоцированные атомы, так как их образование не сопровождается одновременным внедрением атомов в междоузлия. Такого рода вакансии называют *дефектами по Шоттки*.

Расчет показывает, что в кристалле, содержащем N узлов, равновесное количество вакансий $n_{\text{ш}}$ равно:

$$n_{\text{ш}} = Ne^{-\frac{E_{\text{ш}}}{kT}}$$

где $E_{\text{ш}}$ - энергия образования вакансии. Она несколько ниже $E_{\text{ф}}$ и для алюминия, например, составляет 0,75 эВ. Подставив это в и положив $T = 300$ К, получим $n_{\text{ш}} \approx 10^{18} \text{ м}^{-3}$; при $T \approx 923$ К, т.е. при температуре, близкой точке плавления алюминия ($T_{\text{пл}} = 933$ К), $n_{\text{ш}} \approx 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Это значение характерно для всех металлов вблизи их точки плавления.

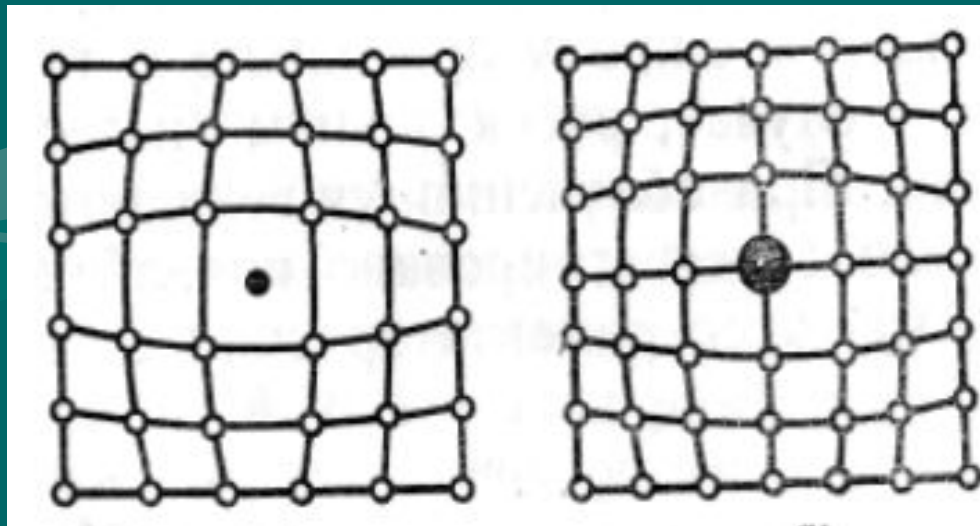
Дефекты по Френкелю и по Шоттки оказывают большое влияние на многие процессы в твердых телах. Они являются центрами рассеяния носителей, понижающими их подвижность. Дефекты могут служить источником носителей, т. е. действовать подобно донорам и акцепторам (обычно дефекты проявляют акцепторное действие); могут оказывать сильное влияние на оптические, магнитные, механические и термодинамические свойства кристаллов, особенно на свойства тонких полупроводниковых пленок и мелкокристаллических образцов.

ПРИМЕСИ

Примеси являются одним из наиболее важных и распространенных дефектов структуры реальных кристаллов. Современные способы очистки не позволяют получать абсолютно чистые материалы.

Примеси могут оказывать существенное влияние на химические, оптические, магнитные и механические свойства твердых тел. Они являются эффективными центрами рассеивания носителей тока, обуславливая электрическое сопротивление, не исчезающее при абсолютном нуле. В полупроводниковых кристаллах примеси создают новые энергетические уровни и приводят к появлению *примесной проводимости*.

В зависимости от природы примесей они могут находиться в кристалле или в растворенном состоянии, или в виде более или менее крупных включений. Процесс растворения состоит в том, что примесные атомы внедряются в промежутки между атомами кристалла или замещают часть этих атомов, размещаясь в узлах решетки. В первом случае твердый раствор называют *раствором внедрения*, во втором случае *раствором замещения*. Так как чужеродные атомы по своей физической природе и размерам отличаются от атомов основного кристалла, то их присутствие вызывает искажение решетки кристалла.



ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ ИНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Для улучшения свойств (механических, физических, химических и т. д.) твердых тел наряду с созданием бездефектных, сверхчистых кристаллов применяется другой способ, прямопротивоположный этому. Он состоит в максимальном искажении внутренней структуры кристалла введением в него примесей, выделением дисперсных фаз, сильным пластическим деформированием и т. д.

В кристалле в состоянии термодинамического равновесия содержится конечное число вакансий и внедренных атомов. Кроме точечных дефектов, возникающих в результате тепловых флуктуаций, могут появляться точечные дефекты иного происхождения.

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ ИНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Методы получения избыточного (для данной температуры) количества точечных дефектов:

- 1) ЗАКАЛКА (резкое охлаждение от более высокой температуры)
- 2) Сильная ДЕФОРМАЦИЯ кристаллической решетки, в частности, ковка или прокатывание. Решетка по-прежнему сохраняет в основном свою кристаллическую природу, но при такой обработке возникают многочисленные дефекты структуры.
- 3) БОМБАРДИРОВКА твердого тела атомами или частицами с высокой энергией. (Облучение в циклотроне или нейтронным облучением в ядерном реакторе).

Быстрые частицы соударяются с атомами решетки и смещают их, образуя при этом дефекты по Френкелю. При этом количество дефектов зависит не от температуры (за исключением процесса отжига, в ходе которого происходит «залечивание» дефектов), а только от природы кристалла и от бомбардирующих частиц. С помощью такой бомбардировки могут достигаться заметные концентрации смещенных атомов, что приводит к значительному изменению свойств материалов.