

## **ИДЕАЛЬНЫЕ И РЕАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛЫ**

### **План лекции**

- 1.3.1 Дефекты кристаллической структуры.
- 1.3.2 Стеклообразные и аморфные материалы.
- 1.3.3 Наноструктурные материалы и их перспективы.

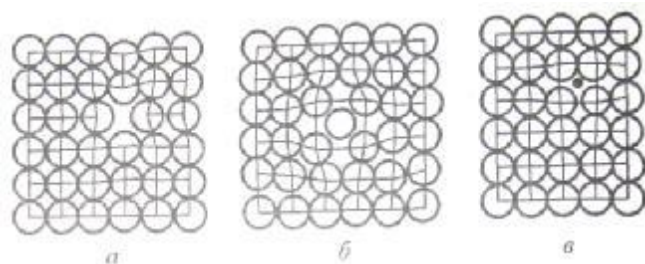
### **1.3.1 Дефекты кристаллической структуры**

Строение реальных кристаллов отличается от идеальных. В реальных кристаллах всегда содержатся дефекты, которые подразделяют на точечные, линейные, поверхностные и объемные. Размеры точечного дефекта близки к межатомному расстоянию. У линейных дефектов длина на несколько порядков больше ширины; у поверхностных дефектов мала толщина, а ширина и длина больше ее на несколько порядков. Объемные дефекты (поры, трещины) имеют значительные размеры во всех трех направлениях.

Дефекты сохраняют подвижность, способны перемещаться в кристаллической решетке и при сближении взаимодействуют между собой. В большинстве случаев подвижность дефектов контролируется диффузией. Передвижение дислокаций под действием напряжений не связано с массопереносом, дислокации подвижны и при низких температурах, когда диффузия уже не играет никакой роли.

К самым простым точечным дефектам относятся вакансии, межузельные атомы основного вещества, чужеродные атомы внедрения (рис. 1.3.1).

Вакансией называется пустой узел кристаллической решетки, а межузельным атомом - атом, перемещенный из узла в позицию между узлами.



Вакансии и межузельные атомы появляются в кристаллах при любой температуре выше абсолютного нуля из-за тепловых колебаний атомов. Каждой температуре соответствует равновесная концентрация вакансий, а также межузельных атомов. Например, в меди при 20-25°C содержится 10 % (ат.) вакансий, а вблизи точки плавления – уже 0,01 % (ат.) (одна вакансия приходится на 104 атомов).

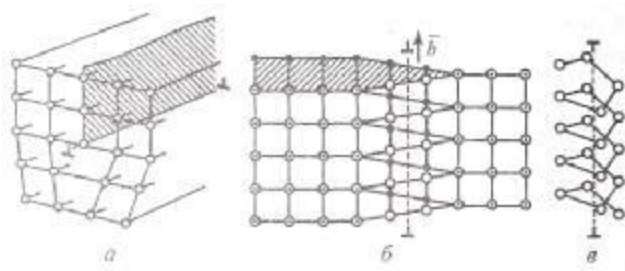
Пересыщение точечными дефектами достигается при резком охлаждении после высокотемпературного нагрева, при пластическом деформировании и при облучении нейтронами. В последнем случае концентрация вакансий и межузельных атомов одинакова: выбитые из узлов решетки атомы становятся межузельными атомами, а освободившиеся узлы становятся вакансиями.

С течением времени избыток вакансий сверх равновесной концентрации уничтожается на свободных поверхностях кристалла, порах, границах зерен и других дефектах решетки. Места, где исчезают вакансии, называются стоками вакансий. Вакансии являются самой важной разновидностью точечных дефектов; они ускоряют все процессы, связанные с перемещениями атомов (диффузия, спекание порошков и т.д.).

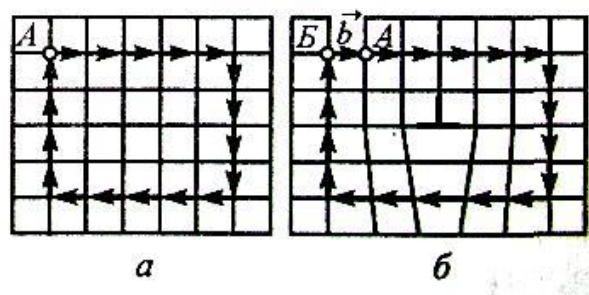
В ионных и ковалентных кристаллах вакансии и другие точечные дефекты электрически активны и могут быть как донорами, так и акцепторами. Это создает в кристаллах преобладание определенного типа проводимости. В ионных кристаллах электрическая нейтральность кристалла сохраняется благодаря образованию пары точечных дефектов: вакансия-ион, у которых электрические заряды имеют противоположные знаки.

Все виды точечных дефектов искажают кристаллическую решетку и, в определенной мере, влияют на физические свойства. В технически чистых

металлах точечные дефекты повышают электросопротивление, а на механические свойства почти не влияют. Лишь при больших концентрациях дефектов в облученных металлах понижается пластичность и заметно изменяются другие свойства.



Важнейшие виды линейных несовершенств - краевые и винтовые дислокации (рис. 1.3.2). Краевая дислокация в сечении представляет собой край «лишней» полуплоскости в решетке (см. рис. 1.3.2, а). Вокруг дислокаций решетка упруго искажена.



Мерой искажения служит так называемый вектор Бюргерса. Он получается, если обойти замкнутый контур в идеальном кристалле (рис. 1.3.3, а), переходя от узла к узлу, а затем этот же путь повторить в реальном кристалле, заключив дислокацию внутрь контура. Как видно на рис. 1.3.3, б в реальном кристалле контур окажется незамкнутым. Вектор  $b$ , который нужен для замыкания контура, называется вектором Бюргерса.

У краевой дислокации вектор Бюргерса равен межатомному расстоянию и перпендикулярен дислокационной линии, у винтовой дислокации - параллелен ей.

Полные дислокации легко перемещаются под действием напряжений в отличие от частичных дислокаций, у которых вектор Бюргерса меньше межатомного расстояния.

Внутри кристалла дислокации связаны в единую объемную сетку; в каждом узле сетки соединены три дислокации, и сумма их векторов Бюргерса равна нулю.

В кристаллах содержатся дислокации разных знаков, различающиеся ориентацией векторов Бюргерса. Дислокации одного знака, расположенные в одной плоскости, отталкиваются друг от друга, а противоположных знаков — притягиваются.

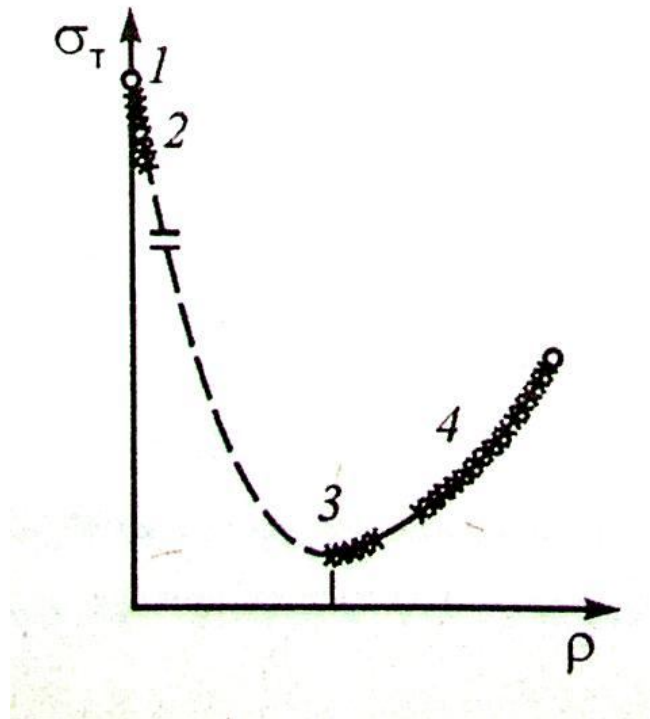
Плотность дислокаций - это суммарная длина всех линий дислокаций в единице объема. В полупроводниковых кристаллах она равна  $10^{-10}$  см<sup>-2</sup>, у отожженных металлов —  $10^{-10}$  см<sup>-2</sup>. При холодном пластическом деформировании плотность дислокаций возрастает до  $10^{-8}$  см<sup>-2</sup>. Попытка увеличить плотность свыше  $10^8$  см<sup>-2</sup> быстро приводит к появлению трещин и разрушению металла.

Дислокации возникают при кристаллизации, плотность их большая, поэтому они значительно влияют на свойства материалов. Дислокации наряду с другими дефектами участвуют в фазовых превращениях.

Вдоль дислокаций скорость диффузии на несколько порядков выше, чем сквозь кристаллическую решетку без дефектов. Дислокации служат местом концентрации примесных атомов, в особенности примесей внедрения, так как это уменьшает искажения решетки. Примесные атомы образуют вокруг дислокации зону повышенной концентрации - так называемую атмосферу Коттрелла, которая мешает движению дислокаций и упрочняет металл.

Особенно велико влияние дислокаций на прочность кристаллов. Благодаря подвижным дислокациям экспериментально определенный предел текучести металлов в 1000 раз меньше теоретического значения. При значительном увеличении плотности дислокаций и уменьшении их подвижности прочность увеличивается в несколько раз по сравнению с отожженным состоянием. Прочность бездефектных участков (в том числе

длинных и тонких «усов», полученных кристаллизацией из газовой фазы) приближается к теоретической (рис. 1.3.4).



Наиболее важными поверхностными дефектами являются большеугловые и малоугловые границы, дефекты упаковки, границы двойников.

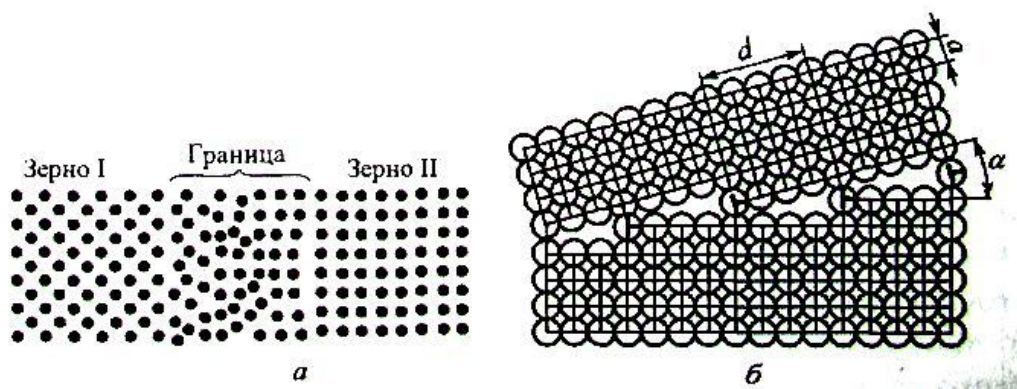
Поликристаллический сплав содержит огромное число мелких зерен. В соседних зернах решетки ориентированы различно (рис. 1.3.5), и граница между зернами представляет собой переходный слой шириной 1 – 5 нм. В нем нарушена правильность расположения атомов, имеются скопления дислокаций, повышена концентрация примесей. Границы между зернами называются большеугловыми, так как соответственные кристаллографические направления в соседних зернах образуют углы в десятки градусов (рис. 1.3.5, а).

Каждое зерно, в свою очередь, состоит из субзерен (блоков). Субзерно представляет собой часть кристалла относительно правильного строения, а его границы - стенки дислокаций, которые разделяют зерно на отдельные субзерна (рис. 1.3.5, б). Угол взаимной разориентации между соседними субзернами невелик (не более  $5^\circ$ ), поэтому такие границы называются малоугловыми. На малоугловых границах также скапливаются примеси.

Дефект упаковки представляет собой часть атомной плоскости, ограниченную дислокациями, в пределах которой нарушен нормальный порядок чередования атомных слоев. Например, в сплавах с ГЦК решеткой чередуются плотноупакованные слои ABC ABC AB..., а при прохождении через дефект упаковки слои чередуются в последовательности ABC BC ABC. Чередование слоев BCBC ... типично для кристаллов с ГП решеткой, и, таким образом, дефект упаковки представляет собой как бы тонкую пластинку с ГП решеткой в ГЦК решетке.

Поверхностные дефекты влияют на механические и физические свойства материалов. Особенно большое значение имеют границы зерен. Предел текучести  $\sigma$  связан с размером зерен  $d$  2 зависимостью

$$\sigma = \sigma_0 + k d^{-1/2}$$



где  $\sigma_0$  и  $k$  - постоянные для данного материала. Чем мельче зерно, тем выше предел текучести, вязкость и меньше опасность хрупкого разрушения. Аналогично, но более слабо влияет на механические свойства размер субзерен.

Вдоль границ зерен и субзерен быстро протекает диффузия (в  $k$  раз быстрее, чем сквозь кристалл), особенно при нагреве, между дефектами, перемещение их в кристаллах, изменение концентрации дефектов - все это отражается на свойствах и имеет большое практическое значение.

### 1.3.2 Стеклообразные и аморфные материалы

При сверхвысоких скоростях охлаждения из жидкого состояния ( $> 10^\circ\text{C}/\text{с}$ ) диффузионные процессы настолько замедляются, что подавляется образование зародышей и рост кристаллов. В этом случае при затвердевании образуется аморфная структура. Материалы с такой структурой получили название аморфные металлические сплавы (АМС), или металлические стекла. Затвердевание с образованием аморфной структуры принципиально возможно практически для всех металлов. В настоящее время аморфная структура получена у более чем 200 сплавов и полупроводниковых материалов. Это сплавы легкоплавких, редкоземельных (Sc, Y, La и др.) и переходных металлов. Для образования аморфной структуры переходных металлов к ним необходимо добавлять так называемые аморфизаторы (C, P, B, N, S и др.). При этом состав аморфного сплава должен отвечать формуле  $\text{Me}_x \text{X}_y$ , где Me — один или несколько переходных металлов, % (ат.); X—элементы, добавляемые для образования и стабилизации аморфной структуры, % (ат.). Так, известны аморфные сплавы, состав которых отвечает формулам Fe P B ; Fe Cr P B ; Ni S ; Fe Ni Si B и др. У сплавов систем «металл-металл» эта зависимость не соблюдается.

Сверхвысокие скорости охлаждения жидкого металла ( $> 10^\circ\text{C}/\text{с}$ ) для получения аморфной структуры можно реализовать такими способами, как катапультирование капли на холодную пластину, центрифугирование капли или струи, распыление струи газом или жидкостью с высокой охлаждающей способностью и др. Наиболее эффективными способами получения лент, пригодных для практического применения, считают охлаждение жидкого металла на внешней или внутренней поверхностях вращающихся барабанов, изготовленных из материалов высокой теплопроводности, прокатку между холодными валками металла, подаваемого в виде струи.

Тонкий слой аморфного металла получают при расплавлении поверхности изделия лазерным лучом благодаря быстрому отводу теплоты при затвердевании массой основного металла.

АСМ можно получить и путем сверхбыстрого охлаждения из газовой среды (парообразного или ионизированного состояния), электролизом и катодным распылением с высокими скоростями осаждения, химическим осаждением (сплавы Ni-P) и механическим легированием.

АМС значительно отличаются от своих кристаллических аналогов, по строению и, следовательно, по свойствам. В их структуре отсутствуют дальний порядок в размещении атомов и характерные особенности структуры поликристаллических сплавов: границы зерен, дислокации и другие дефекты. У АМС нет зональной ликвации и в целом они более однородны по структуре и химическому составу, чем их кристаллические аналоги. В то же время АМС в зависимости от условий получения сохраняют геометрические и химические неоднородности ближнего порядка. В макромасштабе они проявляются в форме неоднородностей плотности по толщине и длине лент. Как следствие, в лентах возникают остаточные напряжения и изменение свойств.

Границей сохранения аморфного состояния является температура кристаллизации  $t \approx 0,5t_c$ , определяемая при нагреве со скоростью около 20°C/мин.

Для повышения стабильности свойств АМС применяют отжиг. По сравнению с кристаллическими аналогами АМС имеют более низкую плотность, на 20–40 % ниже модуль упругости и в 2...4 раза больше удельное электросопротивление.

АМС систем «металл — неметалл» имеют  $\sigma = 2000\text{--}4000$  МПа, но при растяжении разрушаются с малым удлинением ( $\delta < 1$  %). Твердость АМС достигает 1000–1400 HV в закаленном состоянии.

В то же время АМС при сжатии деформируются на 40–50 % без разрушения, а ленты изгибаются на 180° до параллельности сторон. Особенностью АМС является отсутствие наклепа при различных технологических операциях.

АМС на основе железа являются магнитно-мягкими материалами, в которых нет кристаллографической магнитной анизотропии и существенно снижены потери на перемагничивание. При этом магнитные свойства

малочувствительны к механическим воздействиям. Получены магнитные материалы и с высокой магнитной энергией. Они представляют собой соединения редкоземельных и переходных металлов.

По сравнению с кристаллическими аналогами АМС сохраняют избыточную энергию, которая выделяется при кристаллизации. По этой причине АМС химически активны; коррозионно-стойкими являются лишь сплавы, у которых образуется пассивирующая защитная пленка. Это, в первую очередь, сплавы железа с хромом и достаточным количеством фосфора и углерода. По сравнению с коррозионно-стойкими сталями эти АМС оказываются более стойкими и для придания им коррозионной стойкости требуется меньше хрома: 8–9 % против 13 % в сталях.

Большое практическое значение имеет возможность получения аморфных металлов в виде ленты, проволоки диаметром несколько микрометров непосредственно при литье, минуя такие операции, как ковка, прокатка, волочение, промежуточные отжиги, зачистки, травление.

### **1.3.3 Наноструктурные материалы и их перспективы**

В последнее время большое внимание уделяется наноструктурным материалам. Согласно рекомендации 7-ой Международной конференции по нанотехнологиям (Висбаден, 2004г.) выделяют следующие типы наноматериалов:

- нанопористые структуры;
- наночастицы;
- нанотрубки и нановолокна;
- нанодисперсии (коллоиды);
- наноструктурированные поверхности и
- нанокристаллы и нанокластеры.

Последние представляют собой частицы упорядоченного строения размером от 1 до 5 нм, содержащие до 1000 атомов. Собственно наночастицы диаметром от 5 до 100 нм состоят из 10 -10 атомов. Нитевидные и пластинчатые частицы могут содержать гораздо больше атомов и иметь один или даже два линейных размера, превышающих пороговое значение, но их свойства остаются характерными для вещества в нанокристаллическом состоянии. Если наночастица имеет сложную форму и строение, то в

качестве характеристического рассматривают не линейный размер частицы в целом, а размер ее структурного элемента. Такие частицы, как правило, называют наноструктурами, причем их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм. В зависимости от того, какую преимущественную анизотропию имеют структурные элементы наноструктур, последние также подразделяют на одно-, двух- и трехмерные (нульмерные).

Следует отметить, что многие свойства материалов (в том числе магнитные, оптические, электрические) являются следствием коллективных взаимодействий в твердом теле и не сохраняются при переходе от объемного к наноматериалу. В этом случае свойства веществ не могут быть объяснены только увеличением их удельной поверхности и ростом числа поверхностных атомов без учета квантовых размерных эффектов. Примерами могут служить такие явления, как образование квантовых точек в случае, когда размеры частиц полупроводника соизмеримы с дебройлевской длиной волны электрона, изменение ширины запрещенной зоны за счет локализации экситонов, переход ферромагнитных материалов в суперпарамагнитное состояние. Однако иногда размерный эффект проявляется даже в таких свойствах веществ, как их каталитическая активность или реакционная способность: с уменьшением размера частиц может наблюдаться как резкое увеличение, так и уменьшение удельной активности, т.е. активности, отнесенной к одному атому металла. Как правило, этот эффект особенно ярко выражен у кластеров.

Важнейшей стадией нанотехнологий является химический синтез нанопродуктов. Современная нанотехнология отличается тем, что она соединяет талант химика-синтетика с мастерством инженера, и именно этот союз позволяет создавать самые замысловатые наноструктуры. Не менее важным с точки зрения перспективы является и то обстоятельство, что переход от традиционных микротехнологий к нанотехнологиям открывает путь к созданию нанопродуктов и наносистем, обеспечивающих существенную экономию сырья и энергии и открывающих путь к более эффективному решению экологических проблем.

### **Вопросы для самопроверки**

1. Что следует понимать под идеальным и реальным кристаллом?
2. Приведите примеры точечных дефектов. Как они влияют на свойства материалов?
3. Приведите примеры линейных дефектов. Как они влияют на свойства материалов?
4. Каковы условия формирования аморфной структуры?
5. Почему кристаллическое состояние является энергетически более выгодным, чем аморфное?
6. Приведите пример природных кристаллических материалов.
7. Приведите примеры природных аморфных материалов.
8. Что общего и в чём разница между аморфным металлическим сплавом и кристаллическим аналогом?
9. Почему многие свойства материалов не сохраняются при переходе от объёмного состояния к нанометровому?
10. Что следует понимать под нанотехнологией и каковы её современные возможности?