

3. МІГРАЦІЯ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ

Міграція вакансій

- Атоми, що знаходяться у коливальному русі, безупинно обмінюються енергією між собою.
- Через хаотичність теплового руху енергія нерівномірно розподілена між різними атомами. У якийсь момент атом може одержати від сусідніх атомів такий надлишок енергії, якого буде достатньо для зайняття сусіднього положення в ґратці, якщо воно опиниться вільним. У такий спосіб здійснюється міграція (переміщення) атомів в об'ємі кристалів.
- Якщо один з атомів, що оточують вакансію, переміститься у вакантний вузол, то вакансія відповідно переміститься на його місце (рис.1.10).
- Послідовні елементарні акти переміщення цієї вакансії здійснюються різними атомами. На рис. 1.10 показано, що в шарі щільноупакованих куль (атомів) для переміщення одного з атомів у вакантне місце він повинен трохи розсунути атоми 1 і 2 (або стиснутися сам).

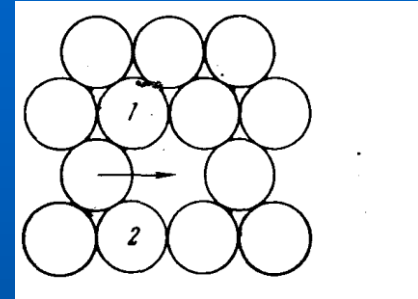


Рис. 1.10.

Переміщення атома на вакантне місце в шарі найщільнішого пакування

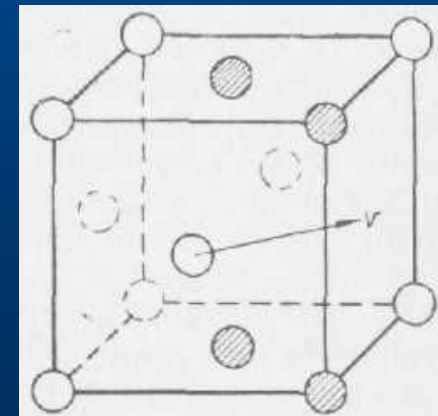


Рис.1.10а. Переміщення атома у вакантний вузол ГЦК-ґратки

МІГРАЦІЯ ВАКАНСІЙ

- Отже, для переходу з положення у вузлі, де енергія атома мінімальна, у сусідній вакантний вузол, де енергія також мінімальна, атом повинний пройти через стан із підвищеною потенціальною енергією, тобто перебороти енергетичний бар'єр (рис. 1.11). Для цього і необхідно атому одержати від сусідів надлишок енергії, який він утрачає, «протискуючись» у нове положення.



- Висота енергетичного бар'єра E_m називається енергією активації міграції вакансії.
- Частота пересkokів дефекта у нове положення в 1с

$$\nu = \nu_0 \exp(S_m/k) \exp(-E_m/kT), \quad (1.3)$$

- де ν_0 — частота коливань у напрямку переважної точки, тобто «частота спроб» переходу в сусідній вузол ($\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$);
- S_m і E_m — ентропія й енергія активації міграції вакансій.

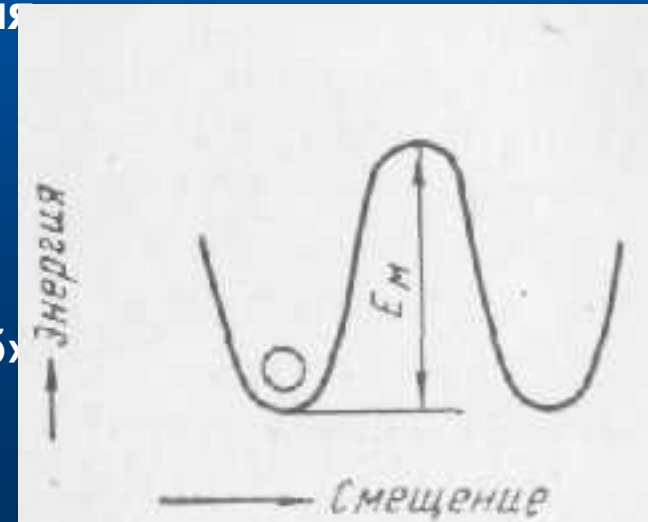


Рис. 1.11. Зміна енергії атома при переміщенні його у вакантний вузол

МІГРАЦІЯ ВАКАНСІЙ. ВАКАНСІЙНИЙ МЕХАНІЗМ ДИФУЗІЇ

- При вакансійному механізмі дифузії коефіцієнт самодифузії пропорційний концентрації і рухливості вакансій:

$$D_{сд} = \nu C_{V,,}$$

або з урахуванням (1.2) і (1.3)

$$D_{сд} = \underbrace{\nu_0 \exp(S_m/k)}_{D_0} \underbrace{\exp(-E_m/kT)}_{\exp [-(E_m+E_{0V}) /kT]} \exp(-E_{0V}/kT) \quad (1.4)$$

$$D_0 \quad \exp [-(E_m+E_{0V}) /kT]$$

- а енергія активації самодифузії $E_{сд}$ дорівнює сумі енергій утворення і активації міграції вакансій:

$$E_{сд} = E_{0V} + E_m. \quad (1.5)$$

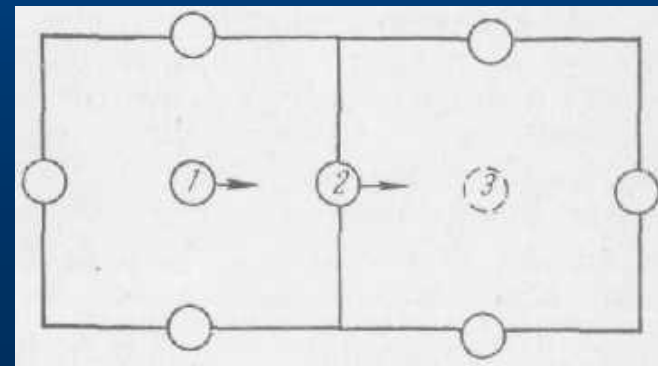
- Остаточно, для коефіцієнта самодифузії можна записати:

$$D = D_0 \exp(-E_{сд}/kT) \quad (1.6)$$

МІГРАЦІЯ МІЖВУЗЛОВИННИХ АТОМІВ. МЕХАНІЗМ ДИФУЗІЇ ВИТИСНЕННЯМ

- Легко собі уявити, що енергія міграції по міжвузловинах у щільному пакуванні для міжвузловинних атомів повинна бути незрівнянно більш високою, оскільки для переходу атома з однієї октаедричної порожнечі в іншу потрібно дуже сильно розсунути сусідні атоми, що знаходяться між октаедричними порожнечами.
- Щоб уникнути цих труднощів, для міжвузловинних атомів був запропонований механізм дифузії витисненням.
- Наприклад, міжвузловинний атом 1, що перебуває в октаедричній порожнечі в центрі об'єму елементарної комірки г.ц.к. ґратки (рис. 1.12), витісняє сусідній атом 2 з рівноважного положення (вузла) у центрі грані, в октаедричну порожнечу 3 у центрі об'єму сусідньої елементарної комірки, а сам займає місце атома в центрі грані.
- При такому механізмі викривлення ґратки в елементарному акті дифузії незрівнянно менше, ніж при простому «протисківанні» міжвузловинного атома між атомами, що перебувають у вузлах ґратки.

Рис. 1.12. Дифузія в г.ц.к. ґратці за механізмом витиснення



МІГРАЦІЯ ВЛАСНИХ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ

- Таким чином, з одного боку, міжвузловинні атоми утворюються значно складніше (з великими затратами енергії), ніж вакансії, з іншого – вони дуже легко мігрують
- Нижче наведені розраховані значення енергії утворення (E_0) і міграції (E_m) точкових дефектів у міді, еВ:

	E_0	E_m
Вакансія	$1,5 \pm 0,5$	$1 \pm 0,5$
Міжвузловинний атом	$4,5 \pm 1$	$0,16 \pm 0,10$

- Оскільки рівноважна концентрація вакансій незрівнянно більше у порівнянні з концентрацією міжвузловинних атомів, у процесах самодифузії, тобто переміщенні атомів основної речовини у своїй ґратці, головну роль у цих процесах відіграє саме **вакансійний механізм** дифузії.

МЕХАНІЗМИ МІГРАЦІЇ ГАНТЕЛЬНОЇ І КРАУДІОННОЇ КОНФІГУРАЦІЙ МІЖВУЗЛОВИННИХ АТОМІВ

- Механізм міграції гантельної конфігурації міжвузловинного атома з вихідного положення 1-2 у нове положення 5-6 показаний на рис. 1.13.

- У міграції гантелі в сусіднє положення беруть участь три атоми: атоми 1 і 2 вихідної гантельної конфігурації й атом із вихідного нормального положення у вузлі 3. Гантельний атом 1 зміщується в найближчий вузол ґратки 4, а атоми 2 і 3- у положення 5 і 6, що властиві новій гантелі. При цьому вісь гантелі у г.ц.к. ґратці повертається на 90° .

- Краудіонна конфігурація міжвузловинного атома (див. рис.1.14) повинна легко пересуватися уздовж осі краудіона шляхом естафетних переміщень атомів.

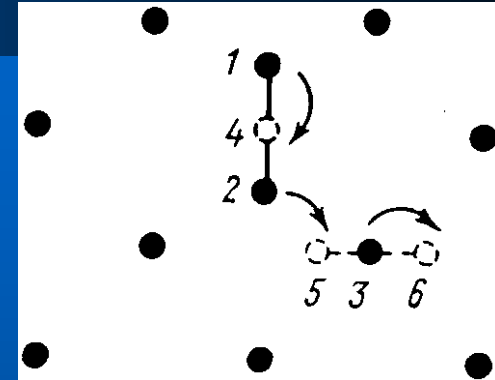


Рис. 1.13. Міграція гантелі із положення 1-2 у положення 5-6 у г.ц.к. ґратці

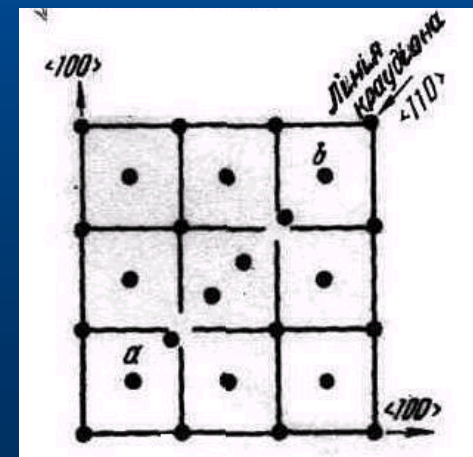


Рис. 1.14 Краудіонна конфігурація міжвузловинного атома

МІГРАЦІЯ ДОМІШКОВИХ АТОМІВ ЗАМІЩЕННЯ

- Атоми домішок заміщення мігрують за **вакансійним механізмом** так само, як і атоми основного металу. Але відповідні елементарні акти міграції відбуваються в цьому випадку значно рідше, оскільки імовірність знаходження вакансії поруч з атомом домішки безумовно менша, ніж імовірність перебування вакансії поруч з атомом основного металу.

Диффузія по вакансіям

Механізм дифузії, при якому мигрируючий атом (примесний или собствений) переміщується на місце вакансії, а на його місце в вузле кристаллической решетки образуется новая вакансія.

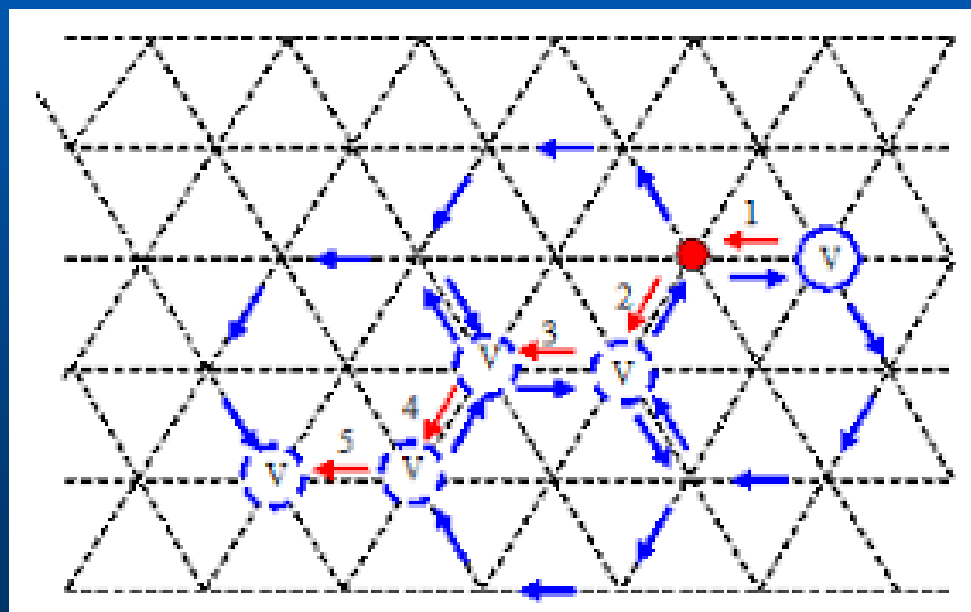
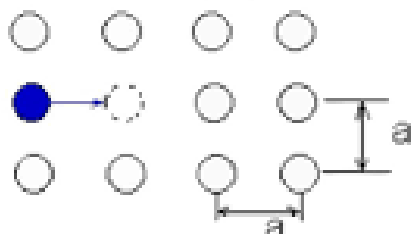


Рис. 1.15 Вакансійний механізм дифузії

МІГРАЦІЯ ДОМІШКОВИХ АТОМІВ ВПРОВАДЖЕННЯ

- Маленькі атоми домішок упродовження, на відміну від великих міжвузловинних атомів, можуть інтенсивно мігрувати в ґратці, оскільки при їхньому переміщенні з однієї порожнечі в сусідню потрібно, щоб сусідні атоми трохи розсунулися. Особливо легко мігрують маленькі атоми домішок впровадження в о.ц.к. ґратці. У зв'язку з тим, що в о.ц.к. ґратці октаедричні і тетраедричні порожнечі не сильно розрізняються між собою за енергією впроваджених атомів, дифузія домішок впровадження тут відбувається швидко, оскільки атоми можуть безупинно переходити з порожнечі одного типу в сусідню порожнечу іншого типу, у той час як у г.ц.к. ґратці одна октаедрична порожнеча відділена від іншої октаедричної порожнечі щільним пакуванням атомів.

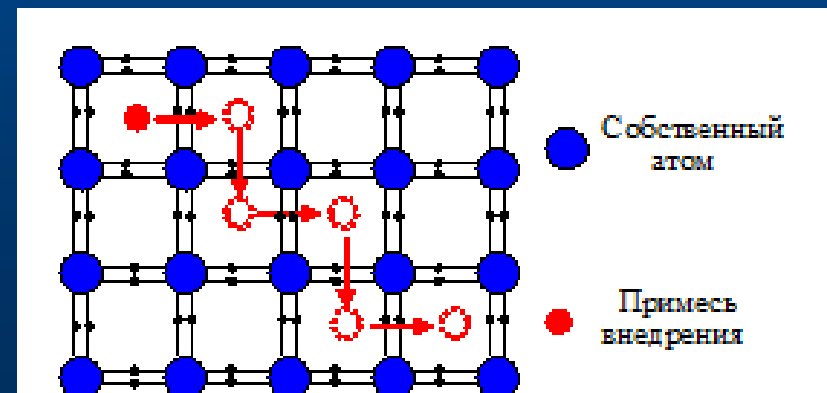


Рис. 1.16 Міжвузловинний механізм дифузії

ПОРІВНЯННЯ ДВОХ МЕХАНІЗМІВ ДИФУЗІЇ

- Впроваджені атоми домішок можуть дифундувати по міжвузловинах значно швидше, ніж атоми основного металу, що переміщаються за допомогою вакансійного механізму. Якщо розглядати дифузію атомів заліза і вуглецю в сталі, то біля кожного впровадженого атома вуглецю завжди є декілька порожнеч, куди він може переміститися (а), а атому заліза для дифузії необхідно щоразу чекати, коли поруч із ним опиниться вакансія (б). Саме тому залізо дифундує в сталі набагато повільніше вуглецю, що мігрує по міжвузловинах.

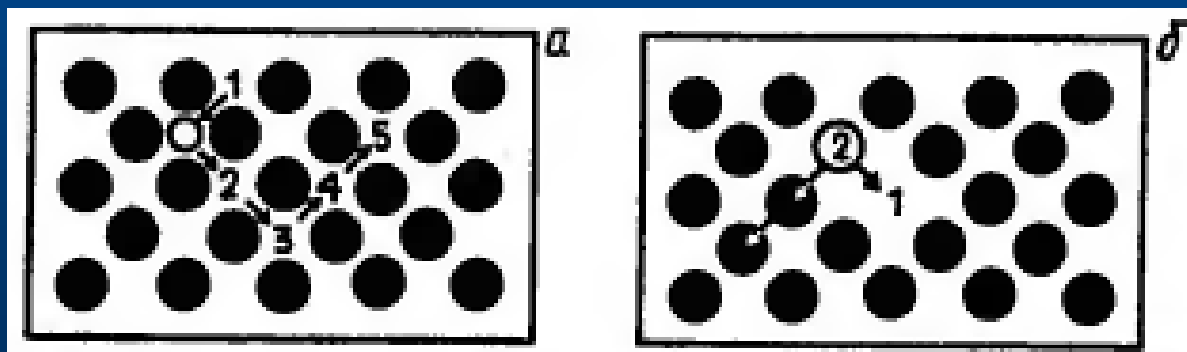


Рис. 1.17 Міжвузловинний (а) і вакансійний (б) механізми дифузії

ДИФУЗИЯ ДОМІШОК У КРИСТАЛІ

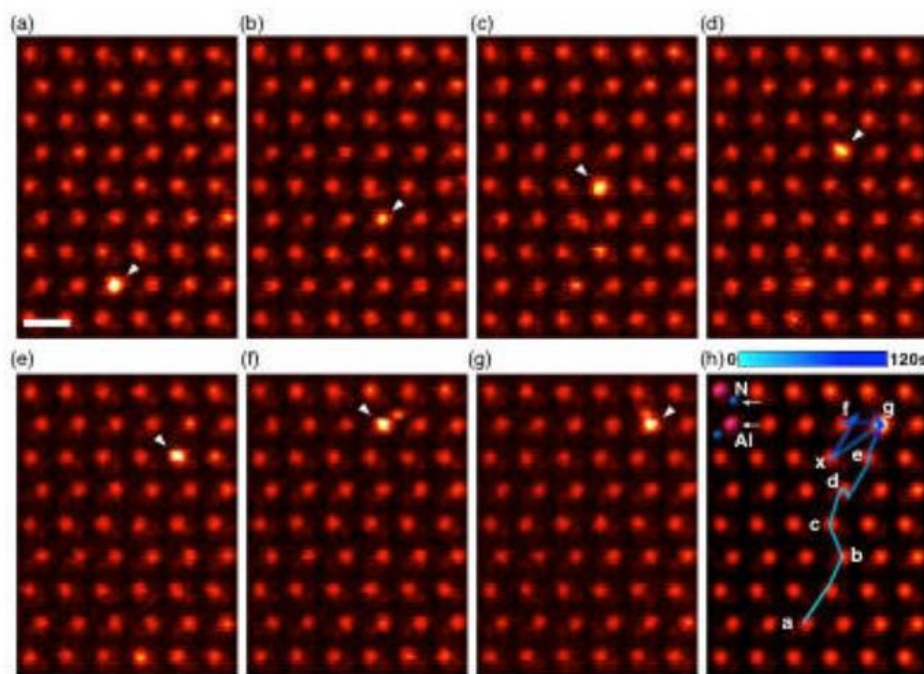
- Вчені з США, Японії і Австралії вперше спостерігали рух атома всередині об'ємного матеріалу за допомогою скануючого тунельного мікроскопу (опубл. У 2014 році)
- Вчені спостерігали дифузію домішок (атомів марганцю і церію) в нітриді алюмінію
- Така поведінка домішок підтверджують теоретичні розрахунки, які використовують метод функціонала щільності з квантової механіки.

ДИФУЗИЯ ЦЕРИЮ В НИТРИД АЛЮМИНИЮ

13:25, 14 октября 2014

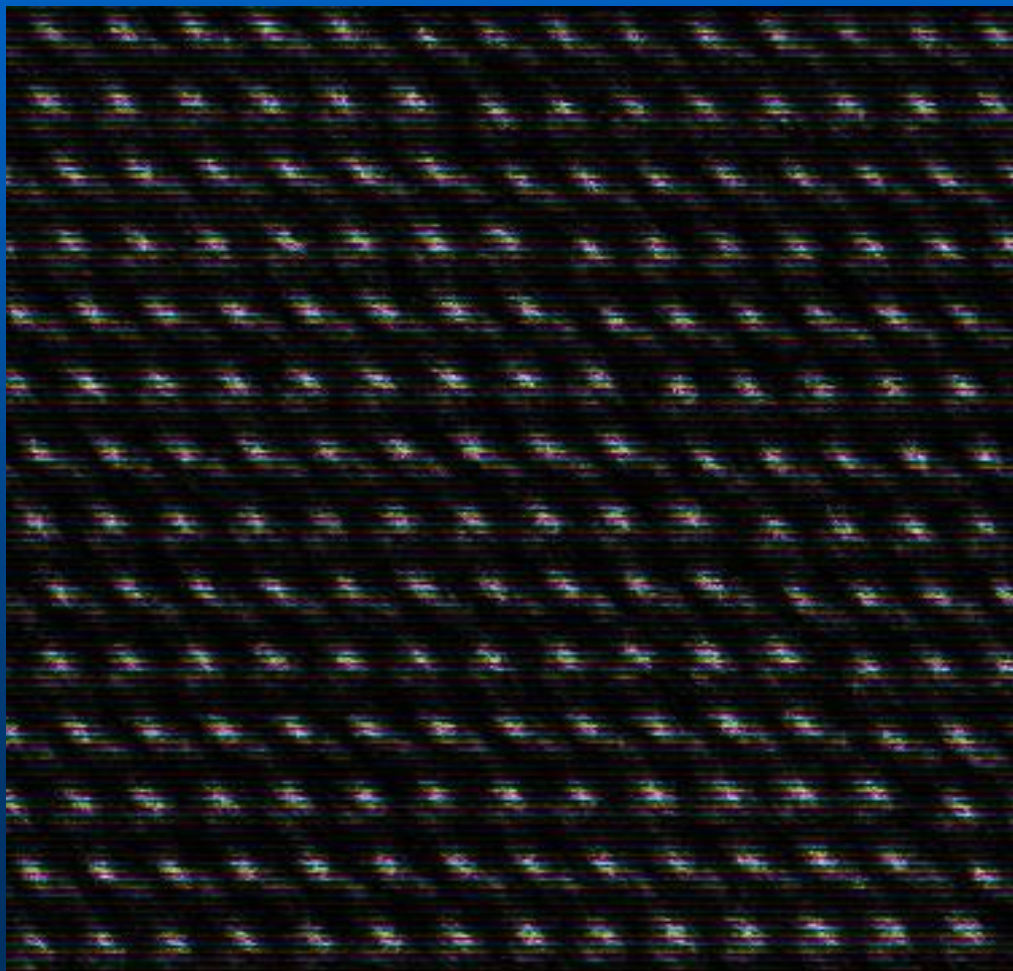
Ученые впервые увидели движение атома в кристалле

☐ Добавить в «Мою Ленту»

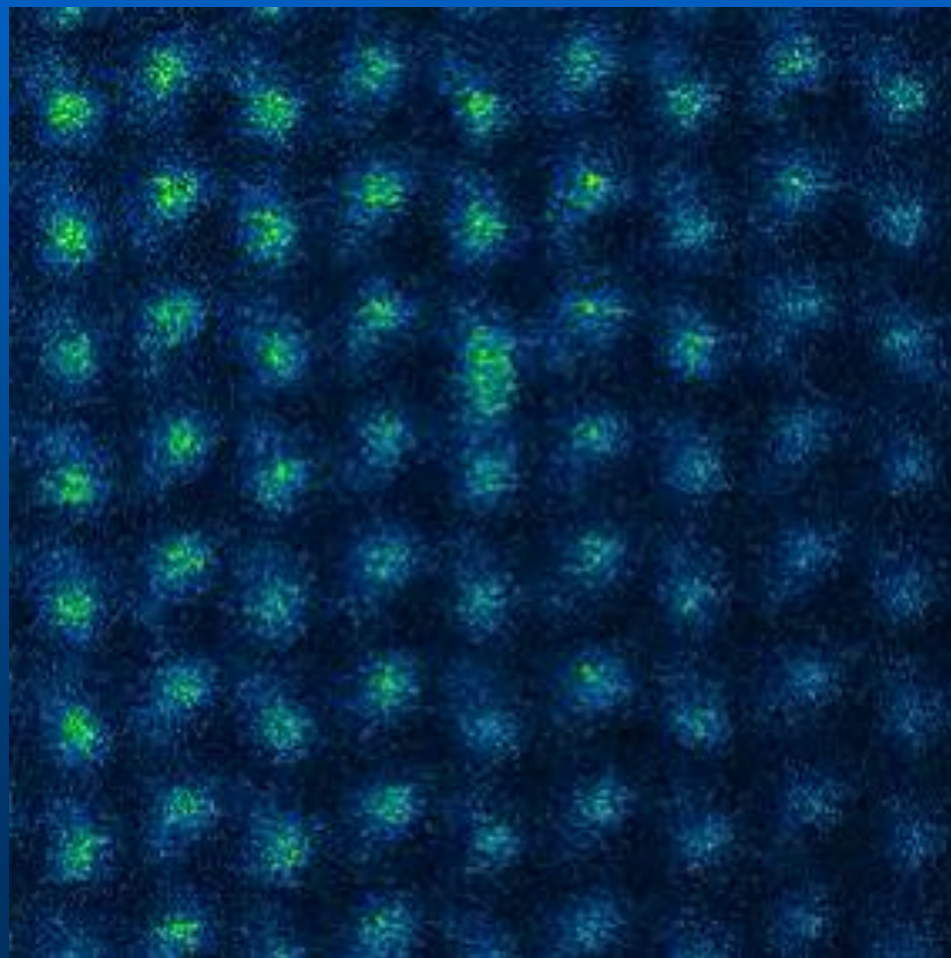


Примесь в кристалле и ее усредненная траектория
Изображение: ORNL

ДИФУЗІЯ ЦЕРІЮ В НІТРИДІ АЛЮМІНІЮ (ВІДЕО)



ДИФУЗИЯ МАРГАНЦЮ В НІТРИДІ АЛЮМІНІЮ (ВІДЕО)



4. ДЖЕРЕЛА І СТОКИ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ. МЕХАНІЗМ ШОТТКІ

- Утворення точкових дефектів обумовлено як переходом речовини з рідкого стану у твердий, так і різними впливами у твердому стані, як то: нагрівом, деформацією, опроміненням частинками з високими енергіями, рухом дислокацій та іншими процесами.
- Теплові вакансії** утворюються за **механізмом Шотткі**: атом поверхневого шару, набуваючи надлишку енергії від сусідів, випаровується з кристала, або переходить в адсорбційний шар (рис.1.14). В останньому випадку не відбувається повного розриву всіх міжатомних зв'язків. Через деякий час на місце цього атома поверхневого шару переходить сусідній атом із більш глибокого шару, а вакансія відповідно переходить в об'єм кристала.
- Таким чином, **джерелами** теплових вакансій є вільні поверхні кристала, а також порожнечі і тріщини усередині нього. Інші потужні джерела теплових вакансій — границі зерен і дислокації.

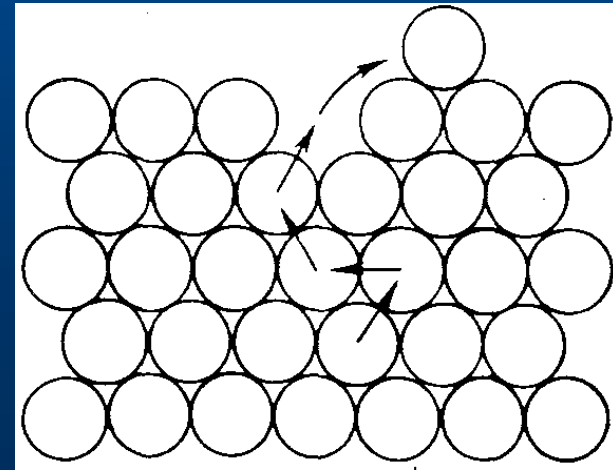


Рис. 1.18. Утворення вакансії за механізмом Шотткі

МЕХАНІЗМ ФРЕНКЕЛЯ

- У середині досконалого кристала вакансії й міжвузловинні атоми можуть одночасно утворюватися за **механізмом Френкеля** — при виході атома у міжвузловину з його нормального положення у вузлі кристалічної ґратки утворюється так звана **френкелівська пара (вакансія і міжвузловинний атом)**.
- Таким шляхом утворюються вакансії й міжвузловинні атоми при опроміненні (бомбардуванні) твердого тіла високоенергетичними частинками.
- Атом може вийти з вузла ґратки у міжвузловину й через одержання надлишку енергії від сусідів. Але таке утворення теплових вакансій і міжвузловинних атомів відбувається у край рідко, оскільки для цього необхідний досить великий надлишок енергії.

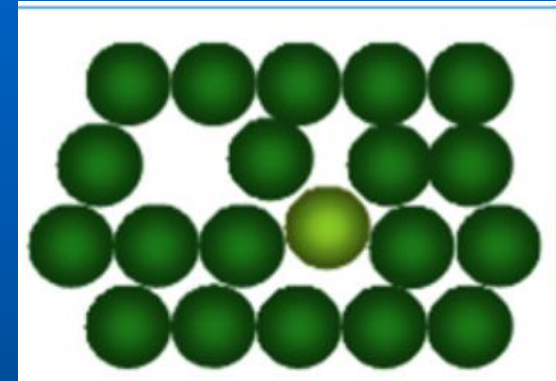


Рис. 1.19. Утворення вакансії та міжвузловинного атома за механізмом Френкеля

МЕХАНІЗМИ УТВОРЕННЯ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ

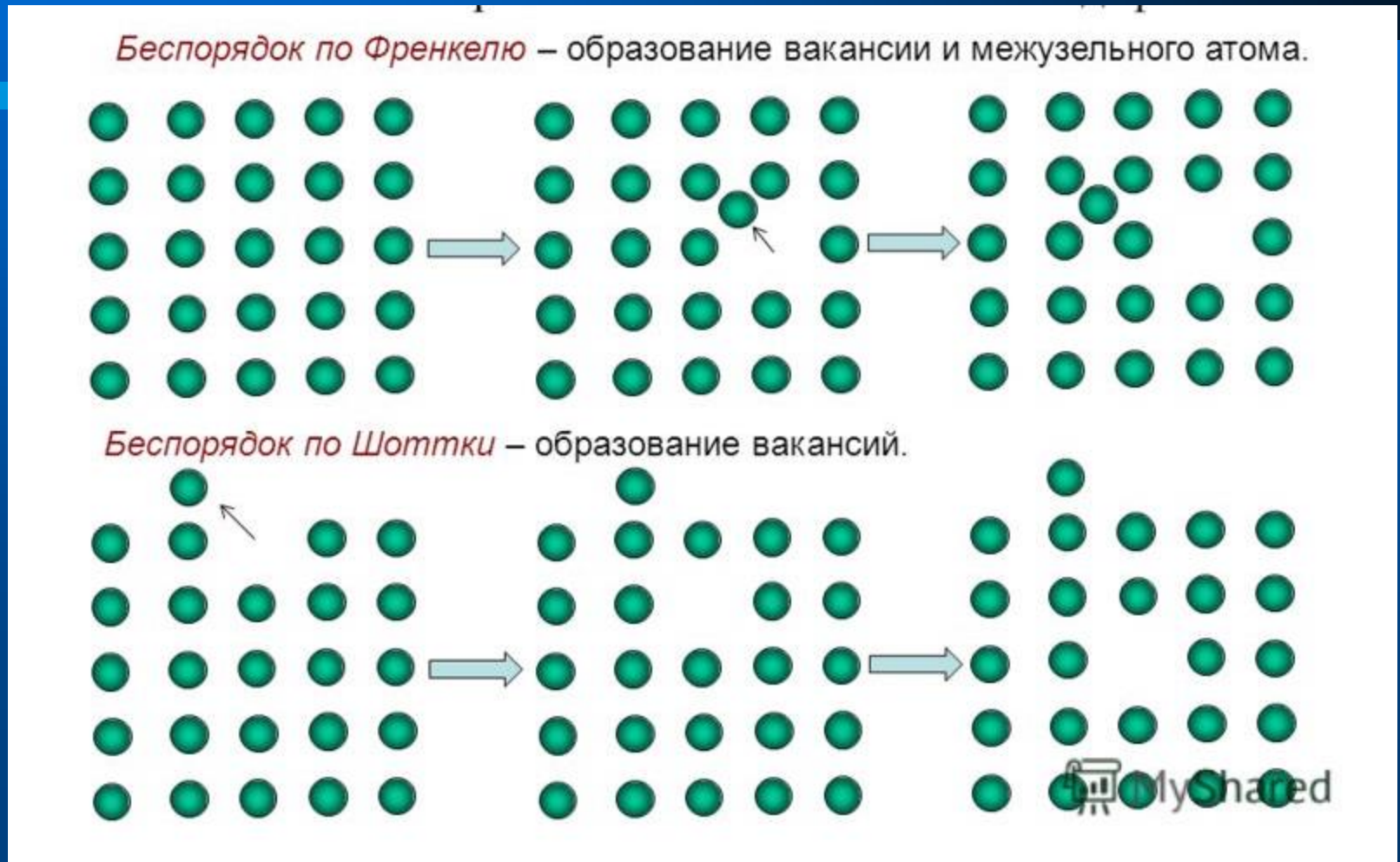


Рис. 1.20. Утворення точкових дефектів за механізмом Френкеля та Шотткі

СТОКИ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ

- Вільні поверхні, границі зерен, порожнечі, тріщини й дислокації є джерелами вакансій, якщо кристал ще не насичений ними.
- Якщо ж кристал пересичений вакансіями, наприклад при загартуванні, то ці джерела вже можуть діяти як стоки - місця, куди мігрують (стікають) вакансії й де вони зникають.
- Вакансія й міжвузловинний атом можуть анігілювати при зустрічі.
- Але така **рекомбінація дефектів** відбувається вкрай рідко, тому що концентрація міжвузловинних атомів у кристалі дуже мала.

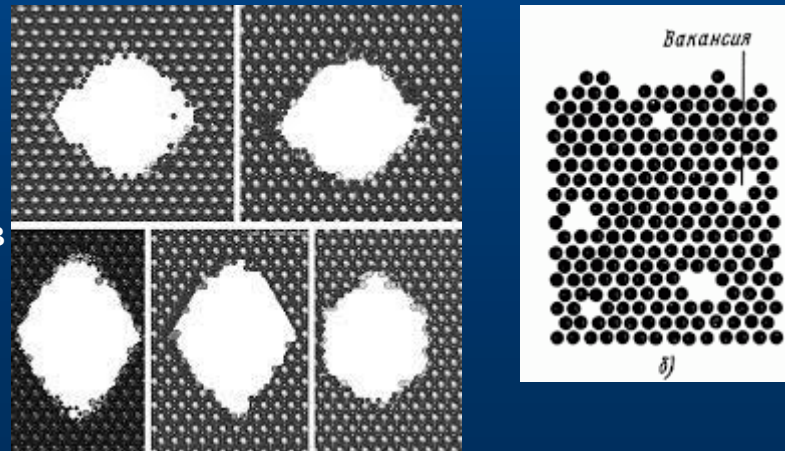


Рис. 1.21. Джерела та стоки точкових дефектів

5. КОМПЛЕКСИ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ ВАКАНСІЙНІ КОМПЛЕКСИ

- При взаємодії між собою точкові дефекти одного або різних видів можуть об'єднуватися в пари і більш великі комплекси, які називаються **кластерами**.
- При випадкових зіткненнях окремих вакансій вони можуть об'єднуватися в пари (**дивакансії**) (рис. 1.22). При цьому зменшується їхня сумарна поверхня і відповідний виграш у поверхневій енергії забезпечує стійкість спареної вакансії.
- Енергію утворення дивакансії можна оцінити наступним шляхом. Якщо видалити атом, що є в щільному пакуванні сусідом ізольованої вакансії, то утвориться дивакансія. Число зв'язків, що розриваються, на одиницю менше, ніж при утворенні поодинокі вакансії.
- Отже, енергія утворення дивакансії менше, ніж двох окремих вакансій.

ДИВАКАНСІЇ

- Різниця між сумарною енергією утворення двох ізольованих вакансій і енергією утворення дивакансії — це енергія зв'язку в дивакансії $E_{3в}$.

- Звідси енергія утворення дивакансії дорівнює

$$(2E_0 - E_{3в}).$$

- Енергія зв'язку дивакансій у різних металах коливається від 0,06 до 0,5eВ.

- Оскільки $(2E_0 - E_{3в}) > 0$, то рівноважна концентрація дивакансій зростає з підвищенням температури за законом:

$$C_{ди-v} = A \exp [-(2E_0 - E_{3в})/kT]. \quad (1.7)$$

- У зв'язку з тим, що $E_0 > E_{3в}$, відношення рівноважної концентрації дивакансій до концентрації моновакансій з підвищенням температури зростає.

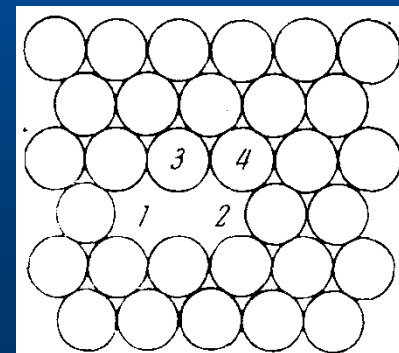


Рис. 1.22. Дивакансія в шарі найщільнішого пакування

МІГРАЦІЯ ДИВАКАНСІЙ

- Енергія міграції дивакансій приблизно вдвічі менша, ніж моновакансій, і дивакансії виявляються більш рухливими. З порівняння схеми на рис. 1.22 із схемою на рис.1.10 видно, що при переході одного з атомів у дивакансію немає такого потенціального бар'єра, як при переході атомів у моновакансію.
- Дивакансія легко мігрує шляхом послідовного переходу в неї одного із сусідніх атомів. Наприклад, атом 3 перейде в положення 1 і дивакансія опиниться в положенні 2, 3. Потім атом 4 перейде в положення 2 і дивакансія зміститься в положення 3, 4 і т.д.
- Порівняння швидкостей руху дефектів вакансійного походження показує, що в металах із щільним пакуванням найвищу рухливість мають дивакансії, а найнижчу - більш складні вакансійні комплекси.

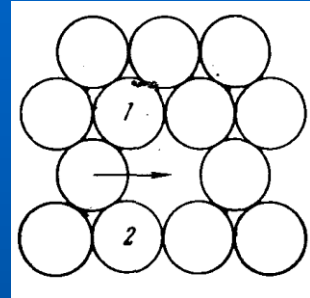


Рис. 1.10

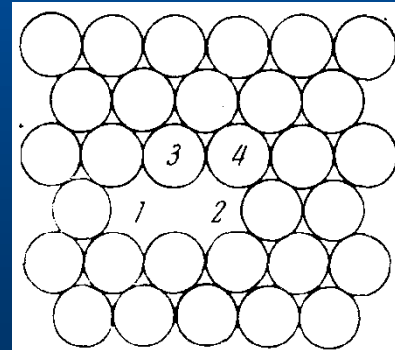


Рис.1.22

ТРИВАКАНСІЇ

- Установлено, що тривакансія є найменшим вакансійним комплексом, що має високу стійкість і малу рухливість. Ці якості характеризують тривакансії як можливий зародок мінімального розміру при утворенні пори. Скупчення вакансій у певній частині кристала порушують його енергетичну рівновагу, що приводить до спрямованого руху вакансій і до розширення області вакансійної дифузійної пористості.



Рис. 1.23. Вакансія, дивакансія і тривакансія

ВАКАНСІЙНІ КОМПЛЕКСИ

- У г.ц.к. гратці енергетично вигідно утворитися комплексу з чотирьох вакансій по вершинах тетраедра, у центрі якого є атом, що потрапив сюди при невеликому переміщенні з вузла гратки, що знаходиться в одній із вершин тетраедра.
- Такий комплекс із чотирьох вакансій, звичайно, включає тривакансію як одну з граней тетраедра (рис.1.24).
- Для міграції зазначеного комплексу необхідно повернення атома з центру тетраедра у вільний вузол на його вершині і переміщення в центр тетраедра іншого сусіднього атома. Через такий складний процес **тетраедричний комплекс із чотирьох вакансій вважається практично нерухомим**.
- Що стосується міжвузловинних атомів, то їхні комплекси, наприклад, подвоєні міжвузловинні атоми, навпаки, менш рухливі, ніж поодинокі.

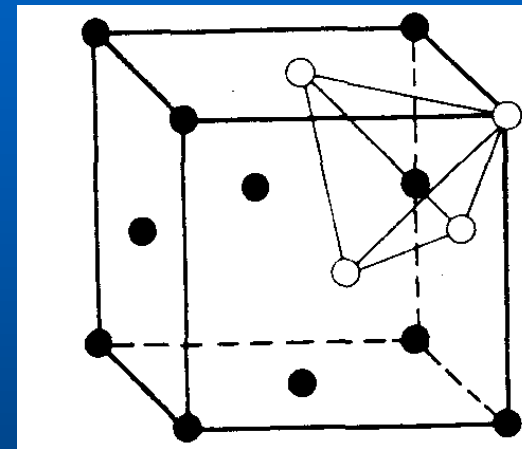


Рис. 1.24. Тетраедричний комплекс вакансій у г.ц.к. гратці. Вакансії зображені білими кружками. У центрі комплексу знаходиться атом.

КОМПЛЕКСИ «ВЛАСНИЙ ДЕФЕКТ—ДОМІШКОВИЙ АТОМ»

- Вакансії і міжвузловинні атоми можуть утворювати стійкі комплекси з домішковими атомами. Така взаємодія обумовлена, по-перше, пружним притяганням, і по-друге, зменшенням енергії через перерозподіл електронів.

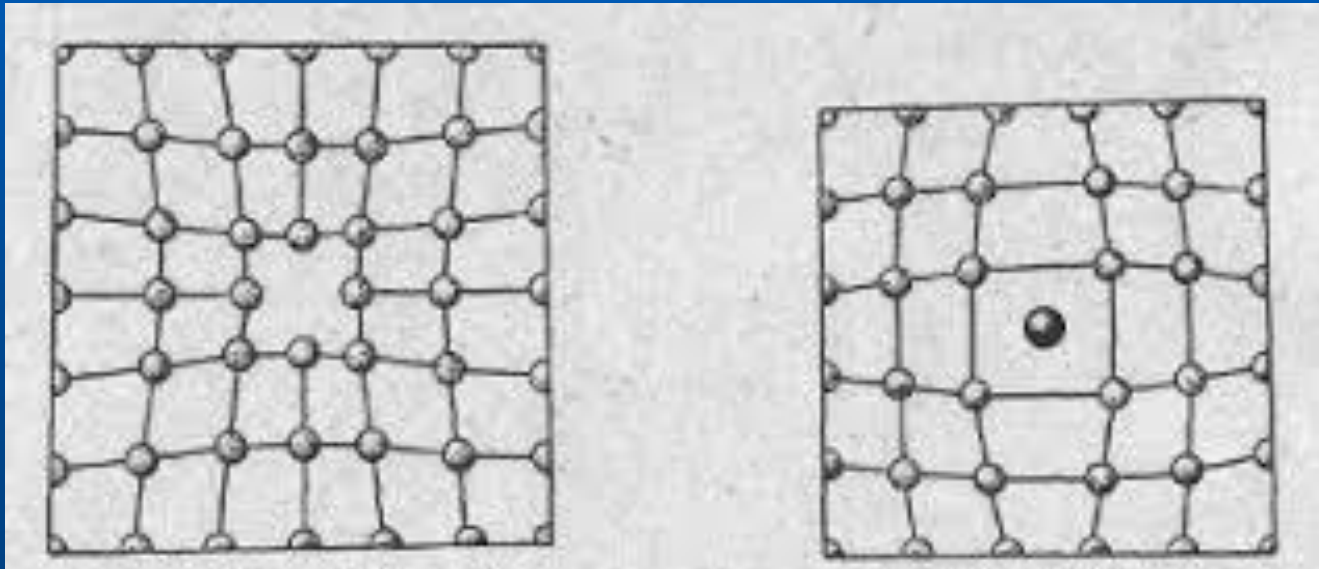


Рис. 1.25. Пружня деформація навколо точкових дефектів

КОМПЛЕКСИ «ВЛАСНИЙ ДЕФЕКТ— ДОМІШКОВИЙ АТОМ»

- Рівноважна концентрація комплексів «вакансія— домішковий атом» визначається виразом:

$$C_k = AC_\delta \exp[-(E_0 - E_{ze})/kT], \quad (1.8)$$

- де A — константа;

C_δ — концентрація домішки;

E_0 — енергія утворення моновакансії;

E_{ze} —енергія зв'язку вакансії з домішковим атомом.

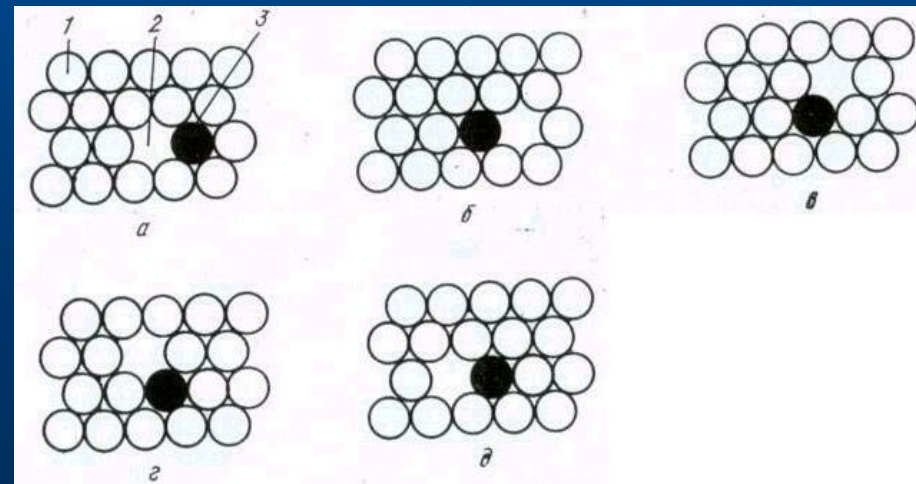
- Чим вище температура і більше енергія зв'язку E_{ze} , тим вище рівноважна концентрація комплексів «вакансія — домішковий атом».

КОМПЛЕКСИ «ВЛАСНИЙ ДЕФЕКТ—ДОМІШКОВИЙ АТОМ»

- Комплекс «вакансія – домішковий атом» значно більш рухливий, ніж атом того ж елемента, що не має «приписаної» до нього вакансії. Такий атом мігрує в кристалі, перескакуючи у вакантний вузол, коли той випадково виявляється поруч. У комплексі ж завжди поруч із розчиненим атомом знаходиться «своя» вакансія.
- При обміні місцями розчиненого атома і вакансії усередині комплексу сам комплекс залишається нерухомим – розчинений атом зміщується тільки на одну міжатомну відстань (рис.1.125 а, б). Комплекс же може мігрувати на які завгодно великі відстані тільки за участю в його русі сусідніх атомів основного металу, що обмінюються місцями з вакансією, яка увесь час залишається зв'язаною зі «своїм» розчиненим атомом (рис.1.25 в, г, д). Чергування обміну місцями вакансії і розчиненого атома усередині комплексу й обмінів місцями вакансії комплексу і сусідніх атомів основного металу при безупинній участі однієї вакансії в цих обмінах обумовлює швидку міграцію атомів розчиненого елемента.

Рис.1.25. Міграція комплексу «вакансія – домішковий атом» у шарі найщільнішого пакування:

1 – атом основного металу;
2 – вакансія;
3 – атом розчиненого елемента

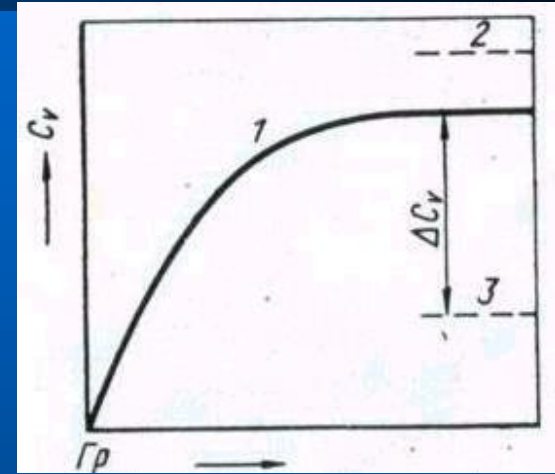


6. ПОВЕДІНКА ВАКАНСІЙ ПРИ ЗАГАРТУВАННІ ТА ВІДПАЛІ. ЗАГАРТУВАННЯ

- Для одержання фіксованих концентрацій вакансій і керуванням за їхньою допомогою фізичними процесами застосовують загартування металу (різке охолодження після високих температур).
- Зі зниженням температури рівноважна концентрація вакансій зменшується за експоненціальним законом $C_V = \exp(-E_{0V}/kT)$ (1.2), але при загартуванні, у результаті швидкого охолодження металу цей процес не встигає відбутися, і в металі фіксується надлишкова концентрація вакансій, що практично відповідає тепловій рівноважній концентрації при температурі нагрівання під загартування. Великий надлишок вакансій може виникнути при звичайному загартуванні у воді.
- При охолодженні металу з області високих температур, коли дифузійна рухливість вакансій дуже велика, надлишкові вакансії, а також більш рухливі дивакансії, можуть дифундувати: мігрувати крізь ґратку, досягати місць стоку (поверхні кристала, пор, границь зерен) і зникати там, знижуючи загальну концентрацію вакансій.

ЗАГАРТУВАННЯ

- Частина вакансій при охолодженні захоплюється атомами домішок. Удалині від стоків ґратка загартованого металу пересичена вакансіями (рис.1.26), внаслідок чого вони можуть поєднуватися в енергетично стійкі комплекси (кластери) раніш, ніж досягнуть місць стоку.
- В період загартування в умовах пересичення вакансіями вони здатні до утворення дивакансій. Розрахунок показує, що якщо енергія зв'язку дивакансій складає більше 0,3 еВ, то в період загартування понад 50% вакансій перетворюються на дивакансії.
- Вакансійні кластери можуть утворювати **сферичні пори** чи **диски** діаметром до 10 нм (при захопленні яких народжуються дислокації), а також тривимірні агрегати вакансій - мікропорожнечі радіусом у декілька десятків нанометрів. Утворенню таких мікропорожнеч сприяють більш повільне гартівне охолодження і присутність атомів газів у твердому розчині, наприклад, водню в міді.



Відстань від границі
Рис. 1.26.
Розподіл

вакансій по перетину зерна поблизу його границі Gr відразу після загартування (1). Рівноважна концентрація вакансій при температурі загартування (2) і при кімнатній температурі (3): ΔC_V – пересичення гартівними вакансіями

ВІДПАЛ

- Якщо метал, пересичений вакансіями, нагріти, то завдяки сильному підвищенню рухливості вакансій весь їхній нерівноважний надлишок може зникнути у різного роду стоках.
- Такими стоками можуть бути зовнішня поверхня зразка, границі зерен, дислокації, вакансійні кластери.
- Можлива також анігіляція вакансій при зустрічі їх із міжвузловинними атомами.
- Процес зникнення дефектів із пересиченого ними металу називають *відпалом*.