

Вазанков Д.Б., Осика Д.В., Періг А.С.

*Автомобільно-дорожній інститут донецького вищого навчального закладу
Донецького Національного Технічного Університету, Україна*

Класифікація явищ дифузії. Роль дефектів структури.

З явищами дифузії пов'язано багато різноманітних процесів, що протікають у твердих тілах і здійснюються шляхом флуктуаційних «перескоків» атомів з одних позицій кристалічних ґрат в інші. Можна назвати, наприклад, такі процеси, як вирівнювання концентрацій у твердих розчинах, виникнення неоднорідної концентрації при розпаді твердих розчинів, фазові переходи, дифузійна повзучість (кріп), спікання, рекристалізація і т.д.

Дифузійні процеси можна класифікувати різними способами. Розрізняють насамперед:

- Самодифузію;
- Гетеродифузію;

Самодифузії - це флуктуаційні перескоки однотипних атомів, що відбуваються і при відсутності градієнта концентрацій. При самодифузії може виникнути спрямований потік атомів, наприклад, у результаті наявності градієнта напруг, чи, взагалі, градієнта хімічного потенціалу.

Гетеродифузія – це ефект дифузійного перемішування (чи поділу) різнорідних атомів, що виникає в зв'язку з відмінностями наявних концентрацій від рівноважних. Коли гетеродифузія призводить не до вирівнювання концентрацій, а навпаки, до появи областей з різною концентрацією (як при розпаді розчинів), її називають «висхідної».

Розрізняють ще:

- Зовнішню дифузію;
- Внутрішню дифузію;
- Дифузію по поверхні;

Внутрішній дифузії відповідає переміщення атомів, що відбувається всередині визначеної кристалічної фази; атоми при цьому залишаються в ґратах однієї і тієї ж симетрії і змінюють займані ними позиції на цілком еквівалентні.

Зовнішня дифузія складається у флуктуаційному переході атомів з однієї фази в іншу, здатну мати відмінну кристалічну ґратку.

Вздовж границі двох різноорієнтовних кристалів однієї і тієї ж фази швидкість дифузійного переміщення атомів буде відрізнятися від швидкості внутрішньої дифузії в зв'язку зі зміненим значенням теплової флуктуації, необхідної для переходу атомів, і зміненим значенням числа атомів, що беруть участь у дифузії. Подібну дифузію називають граничною.

Вздовж границі двох кристалів, що належать до різних фаз, може мати місце відмінна від інших видів дифузії гранична міжфазна дифузія.

Дифузія по поверхні також здійснюється флуктуаційним шляхом, але необхідна тепла флуктуація тут менше, тому що робота, необхідна для того, щоб «відірвати» атом від його сусідів при переходу в наступну позицію на поверхні, менше, ніж в об'ємі (число сусідів на поверхні менше). Кількість атомів, що беруть участь у поверхневій дифузії, набагато менше, ніж у випадку об'ємної дифузії, якщо тільки розміри тіла не є особливо малими ($10^{-6} - 10^{-7}$ см).

Гетеродифузію часто розділяють ще на

- дифузію впровадження;
- дифузію заміщення;

В останньому випадку переміщення атомів відбувається шляхом заміщення ними вакансій кристалічних ґрат. Вакансійний механізм дифузії має місце також при самодифузії. Сказане про дифузію впровадження і заміщення відноситься до явищ внутрішньої дифузії. Коли ж відбувається зовнішня дифузія, то навіть у системах, де утворюються тверді розчини заміщення, переміщення атомів не вимагає наявності вакансій. Перехід атомів з однієї фази в іншу, який відбувається на границі фаз, може просто зміщати положення границі.

Дифузія впровадження, яка не потребує наявності вакансій у ґратах (точніше, забезпечена великою кількістю вакантних міжвузліїв, оскільки

концентрація твердих розчинів впровадження звичайно дуже мала), відбувається з набагато більшою швидкістю, чим дифузія заміщення, тому що концентрація вакансій у ґратах завжди мала ($\ll 1$).

Основним механізмом дифузійних процесів у твердих тілах є *вакансійний* (формально до цього ж механізму можна звести і дифузію впровадження, розглядаючи наявні, не заповнені атомами міжвузля як вакансії для атомів впровадження).

Класифікація дефектів

В реальних кристалах в результаті зовнішніх впливів або збурень процесу росту досить часто порушується правильне розташування атомів або в окремих ділянках, розміри яких можна порівняти з міжатомними відстанями (точкові дефекти), або вздовж де-яких ліній макроскопічної довжини (лінійні дефекти), або вздовж поверхонь (поверхневі дефекти). Ці дефекти впливають майже на всі фізичні властивості кристалу, особливо на так звані структурно-чутливі: дифузія, пластичність, міцність.

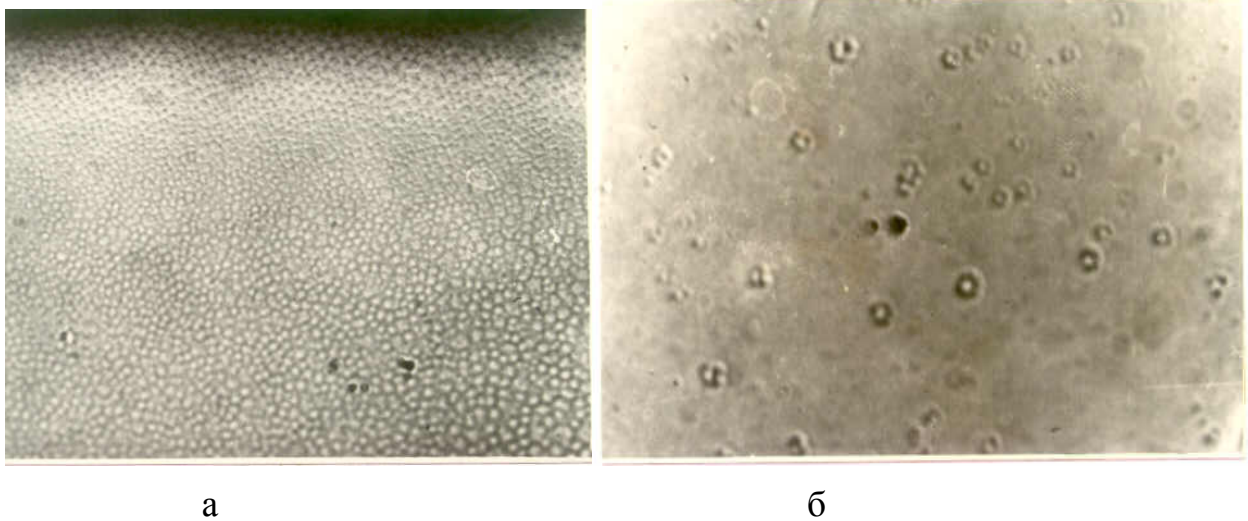
Коротко усі відомі науці дефекти можна описати так:

1. Теплові коливання.
2. Точкові дефекти.
3. Лінійні дефекти – дислокації.
4. Поверхневі дефекти:
 - а) зовнішня поверхня твердого тіла;
 - б) внутрішні границі: границі зерен та інші внутрішні границі.

Точковим (або нульмірним) дефектом називається порушення кристалічної ґратки, сконцентроване в об'ємі порядку величини атомного об'єму. Дефект проявляє себе як локальна неоднорідність, тому що коло нього виникає область "пошкодженого" кристалу та як джерело поля зміщень, тому що призводить до переміщення атомів зі своїх рівноважних положень в ідеальній ґратці.

До найбільш простих типів точкових дефектів відносять:

- *Міжвузельні атоми* - окремі атоми, що займають позицію між положеннями рівноваги атомів ідеальної ґратки;
- *Вакансії* – вузли кристалічної ґратки, в яких відсутні атоми;
- *Домішки впровадження* – атоми іншої речовини, впроваджені в кристал, тобто ті, що займають міжвузельні позиції в ґратці;
- *Домішки заміщення* – атоми або цілі молекули іншої речовини, що заміняють власні атоми в вузлах кристалічної ґратки.



Малюнок 1. “Власні” дефекти кристалічної ґратки: а – міжвузельний атом; б – вакансія.

Найпростішим власним дефектом кристалічної ґратки є вакансія, яка являє собою вузол ґратки, в якому відсутній атом. Цей дефект має назву дефекту по Шотткі. Ми створимо такий дефект, якщо перенесемо атом з вузла кристалічної ґратки всередині кристалу в вузол на поверхні. В результаті видалення атому зі свого вузла в будь-яке міжвузля виникає пара вакансія – міжвузельний атом, яка називається дефектом Френкеля або френкелевскою парою.

Розглянемо дію власного точкового дефекту на навколишню матрицю в простій кубічній ґратці. Міжвузельний атом, впроваджений в таку ґратку, призводить до порушення її ідеальності: ближчі до такого атому вузли

зміщуються в сторону від нього (мал. 1, а). Вакансія в простій кристалічній ґратці призводить до зміщення найближчих атомів в сторону дефекту.

Об'єднання двох вакансій зі створенням бівакансії супроводжується виграшем енергії, тому такі точкові дефекти стійкі і зустрічаються в кристалах, хоча і в меншій концентрації, ніж одинокі вакансії. Тривакансії і крупніші їх об'єднання - *кластери* також зустрічаються в кристалі та впливають на деякі його властивості. Аналогічним образом міжвузельні та домішкові атоми можуть об'єднуватись з вакансіями та між собою, створюючи крупні стійкі об'єднання.

Мікронефекти розрізняються розмірами, структурою та умовами виникнення. Найбільш крупні з них, *A-дефекти*, являють собою призматичні дислокаційні петлі міжвузельного типу. Розміри цих мікронефектів складають $(0,5 - 5) \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Інші, *B-дефекти* – являють собою або кластери міжвузельних атомів, або невеликі включення часток іншої фази. Розміри B-дефектів не перевищують $(5 - 8) \cdot 10^{-8} \text{ м}$. Найменші з мікронефектів – *C-дефекти*, структура яких поки не відома. Також в кристалах утворюються мікронефекти, які отримали назву *D-дефектів*, вони розташовуються в кристалах рівномірно, з концентрацією $\approx 10^9 \text{ см}^{-3}$, і являють собою вакансійні кластери.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Swarezentruber B.S.// Phys. Rev. Lett. – 1996, v. 76, №3. - с. 459-462.
2. W.G. Wolfer. Diffusion of point defects in a stress gradient. //Scripta METALLURGICA, 1971, 5, №11, p. 1017 – 1022.
3. Абызов А.С., Слезов В.В., Танатаров Л.В. О роли вакансий в релаксации напряжений вокруг растущего включения новой фазы.// ФТТ, 1991, т. 33, №3. – с. 973 – 975.
4. Александров Я.Н., Зотов М.И. Внутреннее трение и дефекты в полупроводниках. – Новосибирск, 1979.
5. Алехин В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. М.:Наука, 1983.- 280 с. Блейкли Д.М. Поверхностная диффузия. М.: Металлургия, 1965. – 127 с.
6. Болотов В.В., Васильев А.В., Смирнов Л.С. Об энергии миграции простейших дефектов в германии и кремнии.// ФТП. – 1974, т. 8, вып.3. – с.518-521.
7. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. М: Гос. изд-во физико-математической литературы, 1961. – 461 с.
8. Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты. М.: Мир, 1985. – 304 с.
9. В.А. Пантелеев, Н.Е. Рудой. // ФТП, 4, 1970, с. 1368.