Федеральное агентство по образованию
Российской Федерации

МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

В шести томах

Под общей редакцией Б. А. Калина

Том 1
Физика твердого тела

Рекомендовано ИМЕЕТ РАН в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению «Ядерные физика и технологии»
Регистрационный номер рецензии XXX
от XX УУУУ 20007 г. МГУП

Москва 2007

УДК 620.22(075)
ББК 30.3я7
К17

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: *Учебник для вузов.*/Под общей ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2007.

ISBN 978-5-7262-0821-3

Том 1. ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА / Г.Н. Елманов, А.Г. Залужный, В.И. Скрытный, Е.А.Смирнов, В.Н. Яльцев – М.: МИФИ, 2007. – 636 с.

Учебник «Физическое материаловедение» представляет собой 6-томное издание учебного материала по всем учебным дисциплинам базовой материаловедческой подготовки, проводимой на 5–8 семестрах обучения студентов по кафедре Физических проблем материаловедения Московского инженерно-физического института (государственного университета).

Том 1 содержит учебный материал по разделам физики конденсированного состояния, изложенный в главах «Физическая кристаллография», «Дефекты кристаллической решетки» и «Физика твердого тела».

Учебник предназначен для студентов, обучающихся по специальности «Физика конденсированного» состояния, и аспирантов, специализирующихся в области физики конденсированных сред и материаловедения, и может быть полезен молодым специалистам в области физики металлов, твердого тела и материаловедения.

Учебник подготовлен в рамках Инновационной образовательной программы

ISBN 978-5-7262-0821-3
ISBN 978-5-7262-0822-0 (т.1)

© *Московский инженерно-физический институт (государственный университет), 2007*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Основные условные обозначения и сокращения 7
Предисловие 11
Предисловие к тому 1 13
Глава 1. ФИЗИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ
1.1. Кристаллическое состояние 15
1.1.1. Основные законы кристаллографии 15
1.1.2. Макроскопические и микроскопические характеристики кристаллов 17
1.1.3. Решетка и структура кристаллов 18
1.2. Основы кристаллографии 21
1.2.1. Кристаллографические проекции 21
1.2.2. Пространственная решетка 37
1.2.3. Кристаллографические символы 40
1.2.4. Обратная решетка 46
1.2.5. Матрица ортогонального преобразования 51
1.2.6. Преобразование индексов направлений и плоскостей при изменении системы координат 54
1.2.7. Основные формулы структурной кристаллографии 56
1.2.8. Области Вороного, ячейки Вигнера-Зейтца, зоны Бриллюэна 58
1.3. Симметрия кристаллов 59
1.3.1. Поворотные оси симметрии 60
1.3.2. Инверсионные оси 63
1.3.3. Зеркально-поворотные оси 64
1.3.4. Элементы теории групп 65
1.3.5. Точечные группы симметрии 68
1.3.6. Пространственные группы 75
1.3.7. Предельные группы симметрии 82
1.4. Структура кристаллов 84
1.4.1. Плотнейшие упаковки в структурах 85
1.4.2. Структурные типы кристаллов химических элементов 87
1.4.3. Структурные типы соединений типа AB 93
1.4.4. Структурные типы соединений типа AB_2 96
1.4.5. Структурные типы соединений типа $A_mB_nC_k$ 97
1.4.6. Сверхструктуры в твердых растворах замещения 97

1.4.7. Структура фуллеренов, фуллеритов и квазикристаллов 100
1.4.8. Структура поверхности 103
1.5. Физические свойства кристаллов 105
1.5.1. Принцип симметрии в кристаллофизике 106
1.5.2. Тензорное описание физических свойств кристаллов 108
1.5.3. Влияние симметрии кристалла на его свойства, описываемые тензорами второго ранга 111
1.5.4. Упругие свойства кристаллов 113
1.5.5. Матричное представление группы 119
1.6. Кристаллография пластической деформации 122
1.6.1. Геометрия пластической деформации в монокристаллах 122
1.6.2. Кристаллографическая текстура 129
1.7. Кристаллография границ зерен 132
1.7.1. Малоугловые границы 133
1.7.2. Высокоугловые границы 134
1.8. Кристаллография мартенситных превращений 137
1.8.1. Морфология мартенситных превращений 137
1.8.2. Кристаллография мартенситных превращений 139
Контрольные вопросы, задачи и упражнения 142
Список использованной литературы 148
Глава 2. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ
2.1. Точечные дефекты 151
2.1.1. Вакансии и межузельные атомы 152
2.1.2. Энергия образования точечных дефектов 152
2.1.3. Комплексы точечных дефектов 171
2.1.4. Образование и отжиг точечных дефектов 176
2.1.5. Получение высокой концентрации точечных дефектов 188
2.1.6. Экспериментальные методы наблюдения и исследования точечных дефектов 197
2.2. Дислокации 201
2.2.1. Основные типы дислокаций 201
2.2.2. Движение дислокаций 209
2.2.3.Упругие свойства дислокаций 230
2.2.4. Образование дислокаций 255
2.2.5. Дислокационные структуры 264

2.2.6. Дислокации в типичных кристаллических структурах 278
2.2.7. Дислокационные реакции 296
Контрольные вопросы 304
Список использованной литературы 306
Глава 3. ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА
3.1. Строение атомов и межатомные взаимодействия 307
3.1.1. Классификация конденсированных систем 307
3.1.2. Электронное строение атомов и периодическая система 308
3.1.3. Общая характеристика сил межатомного взаимодействия 330
3.1.4. Энергия связи кристаллов 331
3.1.5. Типы связи в твердых телах 332
3.2. Основы электронной теории кристаллов 371
3.2.1. Квантовая теория свободных электронов 372
3.2.2. Зонная теория металлов 381
3.3. Теория фаз в сплавах 401
3.3.1. Классификация фаз в сплавах 401
3.3.2. Твердые растворы 402
3.3.3. Промежуточные фазы 414
3.4. Диффузия и кинетика фазовых превращений в металлах и сплавах 421
3.4.1. Линейные феноменологические законы 421
3.4.2. Макроскопическое описание явления диффузии 429
3.4.3. Атомная теория диффузии в металлах 439
3.4.4. Анализ Даркена в термодинамической теории диффузии 464
3.4.5. Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах 473
3.5. Электрические свойства твердых тел 486
3.5.1. Основы электронной теории электропроводности 486
3.5.2. Зависимость электропроводности металлов от температуры 497
3.5.3. Эффект Холла 503
3.5.4. Связь электросопротивления со строением сплавов 506
3.5.5. Влияние холодной деформации на электросопротивление 509
3.5.6. Изменение электрических свойств при фазовых превращениях 511

3.5.7. Сверхпроводимость 513
3.6. Магнитные свойства твердых тел 521
3.6.1. Основные определения. Классификация веществ по магнитным свойствам 521
3.6.2. Магнитные свойства свободных атомов 524
3.6.3. Физическая природа диамагнетизма 528
3.6.4. Физическая природа парамагнетизма 531
3.6.5. Магнитная восприимчивость слабых магнетиков 538
3.6.6. Основы теории магнитного упорядочения 540
3.6.7. Доменная структура ферромагнетиков 545
3.6.8. Магнитные свойства ферромагнетиков 550
3.6.9. Антиферромагнетики и ферримагнетики 557
3.7. Тепловые свойства твердых тел 559
3.7.1. Понятия о нормальных колебаниях кристаллической решетки и фононах 559
3.7.2. Теплоемкость кристаллических твердых тел 564
3.7.3. Теплопроводность твердых тел 585
3.7.4. Термическое расширение твердых тел 598
3.8. Упругие свойства твердых тел 606
3.8.1. Основные характеристики упругости 606
3.8.2. Упругость чистых металлов и сплавов 611
3.8.3. Ферромагнитная аномалия упругости 613
3.8.4. Общие сведения о релаксационных явлениях и их механизмах 614
3.8.5. Внутреннее трение 617
Контрольные вопросы 624
Список использованной литературы 626
Предметный указатель 627

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

a – радиус боровской орбиты, параметр решетки

$\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ – векторы трансляций

α_i – флуктуации параметров состояния системы

a_{ij} – элемент матрицы

A – обменный интеграл

$A(h)$ – амплитуда рассеянного рентгеновского излучения

$\boldsymbol{b}$ – вектор Бюргерса, параметр решетки

$\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$ – векторы обратной решетки

B – магнитная индукция

B_{iv} – энергия связи атома замещения и вакансии

c – жесткость, параметр решетки

C_1, C_2, C_3, C_4, C_6 – поворотные оси симметрии

C_i – концентрация i-го компонента

C_v – концентрация вакансий, изохорическая теплоемкость

C_p – изобарическая теплоемкость

C_{ij} – упругие константы

d_0 – ширина дефекта упаковки

d_{hkl} – межплоскостное расстояние

D – коэффициент самодиффузии

D – модуль всестороннего сжатия, расстояние между дислокациями в стенке

$\widetilde{D}$ – коэффициент взаимной диффузии

D_i – коэффициент диффузии i-го компонента

D_v – коэффициент диффузии вакансий

e_{ij} – удлинение, деформация

E – напряженность электрического поля, полная энергия электрона

$E(r)$ – потенциальная энергия взаимодействия атомов решетки

$E_{\text{с}}$ – энергия связи на атом

E_F – энергия Ферми

$E_{\text{гр}}$ – энергия малоугловой границы

$E_{\text{сд}}$ – энергия активации самодиффузии

E^F – энергия образования точечного дефекта

E_n – энергия осциллятора

$E_{\text{н.к}}$ – энергия нормального колебания

E_i^m – энергия активации перескока атома замещения на место вакансии

E_v^m – энергия активации миграции вакансии

E_v^F – энергия образования вакансии

E_v^{2F} – энергия образования дивакансии

ΔE – ширина энергетической щели

f – функция распределения статистики Ферми–Дирака, корреляционный коэффициент диффузии, удельная сила

F – сила

$\boldsymbol{G}$ – метрическая матрица

G – модуль сдвига, свободная энергия атомов тела

$g(\nu)$ – частотный спектр

g_i – элемент группы

h – постоянная Планка

(hkl) – индексы плоскости

$\{hkl\}$ – кристаллографические плоскости определенного типа

H – теплота сублимации

H_f – энтальпия образования дефекта

$\boldsymbol{H}_{hkl}$ – вектор обратной решетки

H_m – энтальпия миграции дефекта

$H_{\text{к}}$ – критическое магнитное поле

$H_{\text{коэр}}$ – коэрцитивная сила

i – инверсионная ось симметрии, межузельный атом

I – намагниченность, потенциал ионизации

$I_{[mnp]}$ – период идентичности

$I_{\text{нас}}$ – намагниченность насыщения

$I_{\text{ост}}$ – остаточная намагниченность

J – диффузионный поток вещества

j – плотность электрического тока

J_i – поток компонента системы

J_n – n-й потенциал ионизации

$j_{\text{к}}$ – критическая плотность тока

k – волновое число

k – постоянная Больцмана

K – коэффициент всестороннего сжатия (сжимаемости), коэффициент компактности

K_1, K_2 – плоскости двойникования

l – средняя длина свободного пробега

l_F – длина свободного пробега электронов с энергией Ферми

L – число Лоренца, механический орбитальный момент

L_{ik} – феноменологические коэффициенты Онзагера

m – масса

m – плоскость зеркального отражения

$m_{\text{эфф}}$ – эффективная масса электрона

$[mnp]$ – индексы направлений

$<mnp>$ – кристаллографические направления определенного типа

$M_{\text{ат}}$ – магнитный момент атома

$M_{\text{Б}}$ – магнетон Бора

$M_{\text{спин}}$ – спиновый магнитный момент

n – концентрация, состояние электрона, число элементов в группе

n, l, m_l – главные, орбитальные и магнитные квантовые числа

$n_{\text{ф}}$ – концентрация фононов

$N(E)$ – плотность состояний электронов

p – давление, множитель повторяемости, импульс, состояние электрона

$p_{\text{ф}}$ – импульс фонона

$p_{\text{эл}}$ – импульс электрона

Q^* – энергия активации атомарной диффузии

Q^{-1} – внутреннее трение

R – электросопротивление
R_m – линейная форма узла обратной решетки
R_X – постоянная Холла
$\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u},\varphi)$ – матрица поворота на угол φ вокруг оси $\boldsymbol{u}$
s – состояние электрона
s_{ij} – податливость
S – податливость, энтропия, спиновый момент
S_f – энтропия образования дефекта
S_m – энтропия миграции дефекта
t – время
$T_{пл}$ – температура плавления
$T_к$ – критическая температура сверхпроводника
u_{ij} – элемент матрицы поворота
u_i – смещение
U – потенциальная энергия электрона
U_{AA} – энергии парной связи
v – скорость
v_F – скорость Ферми
$v_д$ – скорость дрейфа электронов
$v_{зв}$ – скорость звука
V – объем
$V_а$ – атомный (мольный) объем
W – суммарная энергия релаксации
X_i – термодинамическая сила
z – координационное число
Z – валентность, число электронов в атоме, число атомов в элементарной ячейке
α – растворимость B в A, температурный коэффициент электросопротивлениия
β – коэффициент объемного термического расширения
γ – коэффициент электронной теплоемкости, постоянная Грюнайзена
ε – деформация
$\varepsilon_ф$ – энергия фонона
ξ – длина когерентности
η – вязкость
θ_D – температура Дебая
θ_K – температура Кюри
θ_N – температура Нееля
λ – глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник длина волны, теплопроводность
μ – относительная магнитная проницаемость, химический потенциал, подвижность, коэффициент поглощения
ν – частота, коэффициент Пуассона
ν_0 – частота колебаний атома
ρ – удельное электросопротивление плотность
$\rho_{фон}$ – электросопротивление, обусловленное рассеянием на фононах
$\rho(r)$ – электронная плотность
σ – удельная электропроводность, напряжение, поверхностная энергия, поверхностное натяжение, скорость изменения энтропии
$\sigma_{фон}$ – электропроводность, обусловленная рассеянием на фононах
τ – время релаксации, касательное напряжение
φ – текучесть

φ, ψ, θ – углы Эйлера

χ – объемная магнитная восприимчивость, электроотрицательность

χ_a – атомная магнитная восприимчивость

ψ – волновая функция

ω – круговая частота

ω_{ij} – тензор поворота

Ω – объем одного атома

Ш(r) – решеточная функция Дирака

ГЛАГ – теория сверхпроводников Гинзбурга, Ландау, Абрикосова, Горькова

ГПУ – гексагональная плотноупакованная структура

ГЦК – гранецентрированная решетка (структура)

к.ч. – координатное число

ОПФ – обратная полюсная фигура

ОЦК – объемно-центрированная решетка (структура)

ППФ – прямая полюсная фигура

ПРН – полная решетка наложения

РСУ – решетка совпадающих узлов

ФРО – функция распределения ориентаций

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник «Физическое материаловедение» представляет собой обобщенное 6-томное издание учебного материала по всем учебным дисциплинам базовой материаловедческой подготовки, проводимой по кафедре Физических проблем материаловедения Московского инженерно-физического института (государственного университета). Содержание учебника полностью соответствует Государственному образовательному стандарту по специальности «Физика металлов», по которому студенты осваивают курсы высшей математики, общей и теоретической физики, включая теоретическую физику твердого тела. Название глав учебника практически совпадают с названием учебных дисциплин, входящих в базовую материаловедческую подготовку инженеров-физиков, и даны в порядке их изучения студентами в течение 5–8 семестров.

В основу учебника положены учебные пособия, изданные авторами учебника в последние годы, перечень которых указан в предисловии к каждому из шести томов. Цель данного многотомного учебника состоит в том, чтобы систематически и последовательно изложить основы физического материаловедения, восполнить дефицит специальной литературы по материаловедению и физике твердого тела. Особенность учебника состоит в том, что значительное внимание уделено вопросам радиационной физики твердого тела, моделированию физических и физико-химических процессов в твердом теле, рассмотрению конструкционных и ядерных материалов ядерно-энергетических установок.

Том 1 содержит учебный материал по избранным разделам физики твердого тела, изложенный в главах «Физическая кристаллография» (авторы доцент В.Н. Яльцев и ст. преподаватель В. И. Скрытный), «Дефекты кристаллической решетки» (автор профессор А. Г.Залужный) и «Физика твердого тела» (авторы доценты Е. А. Смирнов и Г. Н. Елманов).

Том 2 посвящен описанию учебного материала по основам материаловедения и включает главы: «Термодинамика в материаловедении» (авторы профессор В. В. Нечаев и доцент Е. А. Смирнов), «Диаграммы фазового равновесия» (автор доцент С. А. Кохтев), «Закономерности формирования структуры сплавов из расплава» (авторы профессор Б. А. Калин и

ст. преподаватель А. А. Полянский) и «Совместимость и коррозия материалов» (автор доцент В. И. Стаценко).

Том 3 содержит описание основных методов исследования структурно-фазового состояния материалов и включает главы: «Дифракционные методы исследования» (авторы доцент В. Н. Яльцев и ст. преподаватель В. И. Скрытный), «Физические методы исследования материалов» (автор доцент Н. В. Волков), «Ядерно-физические методы исследования материалов» (автор профессор В. П. Филиппов).

Том 4 содержит описание различных вопросов радиационной физики твердого тела и моделирования физических и физико-химических процессов и включает главы: «Взаимодействие излучения с веществом» (автор профессор В. Л. Якушин), «Физика прочности и механические свойства» (автор профессор Ю. А. Перлович), «Радиационная физика твердого тела» (автор доцент Г. И. Соловьев), «Моделирование в материаловедении» (автор доцент А. В. Назаров), «Физические основы компьютерного проектирования материалов» (автор профессор А. Л. Удовский).

Том 5 посвящен описанию физико-химических принципов разработки новых материалов и их обработки. Сюда включены главы: «Физико-химические основы выбора и разработки материалов» (автор профессор Б. А. Калин), «Методы получения и обработки материалов» (авторы доценты А. В. Шульга и С. А. Кохтев), «Стабилизация структурно-фазового состояния материалов» (автор профессор Б. А. Калин), «Высокочистые вещества и материалы» (авторы профессор Б. А. Калин и доцент Г. Н. Елманов), «Аморфные металлические сплавы» (автор профессор Б. А. Калин), «Наноструктурные материалы» (автор профессор М. И. Алымов) и «Функциональные материалы» (автор профессор И. И. Чернов).

Том 6 посвящен описанию перспективных конструкционных и ядерных топливных материалов ядерно-энергетических установок и включает главы: «Конструкционные материалы» (авторы профессора Б. А. Калин, П. А. Платонов и И. И. Чернов) и «Ядерные топливные материалы» (авторы профессор Ю. Г. Годин и доцент А. В. Тенишев).

Учебник содержит достаточное количество фактического материала и может быть использован не только студентами, но и аспирантами, инженерами и научными сотрудниками. В подготовке учебника принимали участие ведущие преподаватели кафедры физических проблем материаловедения МИФИ при общем редактировании профессора Б. А. Калина. Практически все авторы имеют многолетний опыт преподавания в МИФИ.

Авторы будут весьма признательны за предложения и замечания по содержанию учебника, которые учтут при его переиздании.

Предисловие к тому 1

Том 1 содержит учебный материал по физике конденсированного состояния.

В главе 1 «Физическая кристаллография» (авторы доцент В. Н. Яльцев и ст. преподаватель В. И. Скрытный) описаны кристаллическое состояние, основы кристаллографии, симметрия кристаллов и ее представление с позиций теории групп, структура кристаллов и плотнейшие упаковки атомов, физические свойства кристаллов, кристаллография пластической деформации, границ зерен и мартенситного превращения.

В главе 2 «Дефекты кристаллической решетки» (автор профессор А. Г. Залужный) описаны точечные дефекты, включая вакансии, междоузельные атомы и их комплексы, дефекты упаковки, дислокации краевые, винтовые и смешанные, их движение, упругие свойства, взаимодействие с дислокациями, точечными дефектами и фазами, дислокационные структуры и дислокационные реакции.

В главе 3 «Физика твердого тела» (авторы доценты Е. А. Смирнов и Г. Н. Елманов) представлены классификация конденсированных систем и межатомного взаимодействия, основы электронной теории кристаллов, теория фаз в твердых телах, термодинамика фазовых превращений в металлах и сплавах, диффузия и кинетика фазовых превращений в металлах и сплавах, электрические, магнитные, тепловые и упругие свойства твердых тел, релаксационные явления и внутреннее трение.

В основу учебника положены учебные пособия, изданные авторами в последние годы: «Основы рентгенографии металлов» (А. А. Русаков, В. Н. Яльцев, В. И. Скрытный, 1994–1998), «Точечные дефекты кристаллического строения металлов и сплавов» (А. Г. Залужный, 1987), «Дислокации в кристаллах, их движение и упругие свойства» (А. Г. Залужный, 1990), «Металлофизика высокопрочных сплавов» (А. Г. Залужный, 1994), «Термодинамика сплавов» (Е. А. Смирнов, 1979, 1985), «Применение термодинамики необратимых процессов к анализу диффузионных явлений в реакторных материалах» (Е. А. Смирнов, 1984), «Диффузия и кинетика фазовых

превращений в металлах и сплавах» (К. П. Гуров, Е. А. Смирнов, А. Н. Шаболин, 1990), «Физические свойства металлов и сплавов», (Е. А. Смирнов, Н. А. Соколов, Е. И. Яковлев, 1992), «Термодинамика фазовых превращений в металлах и сплавах» (Е. А. Смирнов, 1998), «Программирование в материаловедении», (Г. Н. Елманов, 2001), «Термодинамические расчеты металлургических процессов» (В. В. Нечаев, Г. Н. Елманов, 2001), «Физическая химия сплавов» (В. В. Нечаев, Е.А. Смирнов, 2006).

Учебный материал в главах учебника представлен с учетом уровня физико-математической подготовки студентов в соответствии с Государственным образовательным стандартом по специальности «Физика металлов».

Каждая глава содержит контрольные вопросы и список литературы, использованной авторами и рекомендуемой студентам для более детального изучения материала. Книга снабжена предметным указателем и списком условных обозначений и сокращений в тексте.

Глава 1. ФИЗИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Современная кристаллография в широком смысле этого понятия включает в себя не только теорию симметрии кристаллов, но и методы структурной кристаллографии, изучение реальной структуры, образование и физические свойства кристаллов. Конкретные применения кристаллографических теорий и методов дают выход структурной кристаллографии в физику твердого тела материаловедение, органическую химию, химию полимеров, молекулярную биологию, в изучение жидкостей и газов.

Курс физической кристаллографии предполагает рассмотрение не только кристаллографии и элементов симметрии в рамках теории твердого тела, но и структуры реальных моно и поликристаллов. Основная задача курса – научить студентов, занимающихся физическим материаловедением, кристаллографическому подходу при анализе результатов эксперимента.

1.1. Кристаллическое состояние

Кристаллами называют твердые тела, обладающие упорядоченной трехмерно-периодической пространственной атомной структурой [1]. Кристаллическое состояние есть термодинамически равновесное состояние твердого тела. Каждой твердой фазе фиксированного химического состава при данных термодинамических условиях соответствует одна определенная кристаллическая структура. Наличие естественных плоских граней у кристалла (огранение кристалла) является проявлением внутреннего атомного строения кристаллического вещества.

1.1.1. Основные законы кристаллографии

Основные законы кристаллографии были получены при изучении внешней огранки кристаллов, поэтому их иногда называют геометрическими или эмпирическими. Огранение кристаллов ха-

рактеризуется, прежде всего, наличием плоских граней. У кристаллов одного и того же вещества внешний облик или *габитус*, т.е. размеры, форма и даже число граней, может быть разным, но их можно так расположить в пространстве, что некоторые грани окажутся параллельными. Такие грани называются *соответственными*.

Первый закон кристаллографии – *закон постоянства углов* был сформулирован датским ученым Н. Стеноном на примере двух веществ – кварца и гематита. Он гласит: углы между соответственными гранями кристаллов данного вещества постоянны и характерны для этого вещества.

Французский кристаллограф аббат Р.Ж. Гаюи нашел второй закон кристаллографии – *закон рациональных параметров*. Если в качестве трех координатных осей кристалла выбрать некоторые его ребра, то отрезки, отсекаемые гранями на осях кристалла, относятся как целые числа. Таким образом, эти отрезки могут быть выражены как кратные некоторых осевых единиц. Наличие таких осевых единиц в трех направлениях приводит к выводу о трехмерной микропериодичности строения кристаллов. Из закона рациональных параметров и представлений об атомизме с необходимостью вытекает утверждение о трехмерно-периодическом атомном строении кристаллов.

Е.С. Федоров и А. Шенфлис теоретически доказали наличие 230 пространственных групп симметрии атомной структуры кристаллов. Однако первым прямым доказательством существования пространственной решетки стало явление дифракции рентгеновских лучей, открытое М. Лауэ, В. Фридрихом и П. Книппингом.

В кристаллографии и физике оказались важными группы, в которых три переменные остаются геометрическими координатами пространства, а четвертая имеет иной физический смысл. Такой переменной могут быть время или такие физические величины, как спин, знак заряда и т. п. Такого рода обобщения симметрии называют антисимметрией и цветной симметрией, а соответствующие группы – шубниковскими и беловскими, поскольку операцию антисимметрии предложил в 50-х годах прошлого века А. В. Шубников, а цветные группы – Н. В. Белов.

1.1.2. Макроскопические и микроскопические характеристики кристаллов

Наиболее общими макроскопическими свойствами кристаллического вещества являются *однородность*, *анизотропия* и *симметрия*.

Понятие макроскопической *однородности* означает, что в любых участках кристаллического вещества все свойства его тождественны. Интересующее нас свойство кристалла F может быть скалярным (например, теплоемкость, плотность), векторным (например, поляризация) или в общем случае тензорным (например, упругость). Понятие кристаллической однородности означает независимость любого свойства F при переходе от измерения в точке $\boldsymbol{x}$ (x_1, x_2, x_3) к любой другой точке $\boldsymbol{x} + \boldsymbol{x}'$ ($x_1 + x'_1$, $x_2 + x'_2$, $x_3 + x'_3$):

$$F(\boldsymbol{x}) = F(\boldsymbol{x} + \boldsymbol{x}'). \qquad (1.1)$$

Другими словами, однородность есть инвариантность свойств относительно произвольного переноса начала координат в кристаллическом веществе.

Понятие макроскопической однородности позволяет рассматривать кристаллическое вещество как *непрерывное*, как однородную непрерывную среду. Такой подход чрезвычайно важен в кристаллографии, так как позволяет давать феноменологическое описание многих физических свойств кристаллов без использования представлений об их дискретном атомном строении.

Не только кристаллы, но и жидкости, аморфные тела и газы обладают свойством макроскопической однородности. Специфичность кристаллического вещества и отличие его от других состояний проявляется при рассмотрении его анизотропии.

Если в соответствии с принципом макроскопической однородности можно отнести свойство F к произвольной точке, то *анизотропию* можно описать как ориентационную зависимость свойства F, т. е. зависимость его от направления $\boldsymbol{n}$, вдоль которого определяется свойство:

$$F(\boldsymbol{n_1}) \neq F(\boldsymbol{n_2}). \qquad (1.2)$$

Анизотропия свойственна не только кристаллам. Она сохраняется в кристаллических текстурах, присуща жидким кристаллам, природным и синтетическим полимерным веществам. Анизотропия

этих веществ, как и кристаллов, в основном определяется их атомным строением и не обязательно требует различия всех свойств во всех направлениях. Наоборот, допустимо закономерное равенство F для некоторых разных направлений. Такое равенство есть не что иное, как проявление симметрии кристаллов.

Симметрию физического свойства F можно представить в виде:

$$F(\boldsymbol{x}) = F(\boldsymbol{x}') = \ldots = F(\boldsymbol{x}^{(n)}), \qquad (1.3)$$

т.е. функция F симметрична, если она инвариантна относительно определенного закона преобразования аргументов.

С точки зрения симметрии, можно сформулировать понятие кристаллической однородности и анизотропии. Однородность – независимость свойств кристаллического вещества от выбора точки измерения – с позиций симметрии является инвариантностью по отношению к произвольному, параллельному себе его переносу. Анизотропия же кристаллов – зависимость свойств от направлений – сама проявляется в рамках симметрии: функции, описывающие свойства, сами являются симметричными.

Таким образом, кристаллическое вещество по своим макроскопическим признакам можно определить как однородную анизотропную симметричную среду.

1.1.3. Решетка и структура кристаллов

Рассмотрим более подробно закономерности внутреннего строения кристаллов. Конкретное расположение атомов в кристалле называют *структурой вещества*. Всякое кристаллическое вещество может быть разбито на тождественные участки (ячейки), содержащие один или несколько определенным образом расположенных в них атомов. Бесконечно протяженное расположение атомов, состоящее из периодически повторяющихся одинаковых ячеек, называют *кристаллическим пространством*.

Преобразованием симметрии называют операцию, переводящую точки кристаллического пространства в новое положение без изменения расстояний между всеми его точками. Две точки кристаллического пространства O и O' являются *гомологичными* (эквивалентными), если существует такое преобразование симметрии,

переводящее O в O', после которого кристаллическое пространство нельзя отличить от исходного ни в отношении свойств, ни в отношении геометрии расположения его точек.

Математически кристаллическое пространство строят на следующих постулатах.

1. Не все точки кристаллического пространства одинаковы (в любом смысле).

2. Кристаллическое пространство однородно, т.е. существует шар такого постоянного радиуса R (*шар однородности*), что где бы его ни выбрать, внутри него найдется точка $\boldsymbol{x}'$, симметрично равная любой наперед заданной точке пространства $\boldsymbol{x}$.

3. В пространстве есть такие точки (по крайней мере, одна точка $\boldsymbol{x}$), что вокруг них в шаре радиуса r (*шар дискретности*) нет ни одной симметрично равной им точки.

Указанные постулаты достаточны для построения всей геометрической кристаллографии и вывода многих геометрических свойств кристаллического вещества.

Выберем любую точку кристаллического пространства, например точку O (рис. 1.1).

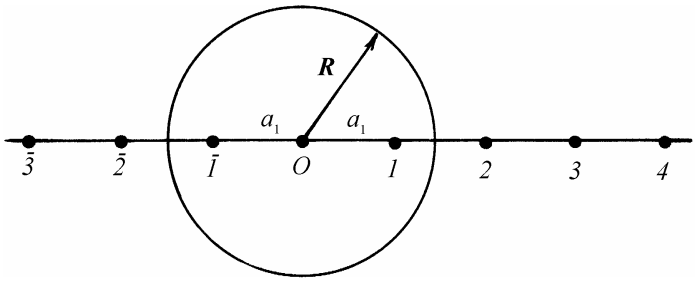


Рис. 1.1. Узловой ряд

Опишем вокруг нее шар однородности с радиусом R с центром в данной точке. Из рентгеновских данных установлено, что значение R не превышает 5 нм. Внутри шара однородности обязательно должна найтись хотя бы одна точка, гомологичная ранее заданной. Если этих точек несколько, то выберем из них ближайшую (точка *1*), находящуюся от выбранной точки на расстоянии a_1. Проведем через точки O и *1* прямую. Точка *1* гомологична точке O и, следовательно, ничем не отличается ни по геометрическим, ни по физи-

ческим свойствам. Так как точка *O* имеет соседом справа точку *1*, то точка *1* должна иметь на том же расстоянии гомологичную точку *2* и т.д. Таким образом, получаем ряд гомологичных точек, простирающихся бесконечно вправо от точки *O*. Аналогично рассуждая, что точка *1* имеет слева соседнюю гомологичную точку *O*, приходим к выводу, точка *O* должна иметь соседом слева точку $\bar{1}$, расположенную от нее вдоль прямой на расстоянии a_1, точка $\bar{1}$ – соседом точку $\bar{2}$. В результате получаем бесконечный ряд гомологичных точек, называемый *узловым рядом*. Узловой ряд характеризуется кратчайшим расстоянием между гомологичными точками (узлами) a_1, называемым *длиной трансляции*. Таким образом, трансляция является преобразованием симметрии, свойственным бесконечному кристаллическому пространству.

Проведя рассуждения, аналогичные сделанным выше, можно показать, что гомологичные точки кристаллического пространства образуют пространственную решетку.

Различие между структурой и пространственной решеткой можно проиллюстрировать на примере одномерной атомной структуры, содержащей атомы трех сортов (рис. 1.2).

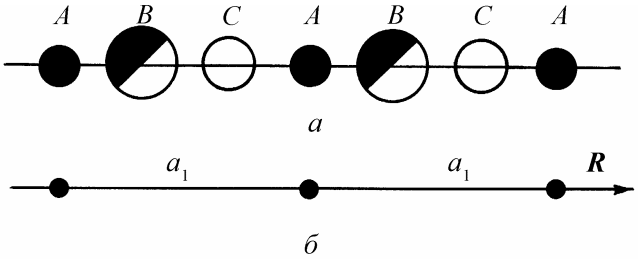


Рис. 1.2. Одномерная атомная структура (*а*) и отвечающий ей узловой ряд (*б*)

Поместив любой узел, отвечающий этой структуре, в центр атома сорта *A*, обнаружим остальные узлы в центрах атомов того же сорта. Если поместить узел в точку, делящую пополам расстояние между атомами сорта *A* и *B*, то обнаружим остальные узлы в гомологичных точках кристаллического пространства.

Таким образом, структура кристалла, будучи физической реальностью, состоит из атомов, а пространственная решетка как способ

представления периодичности повторения в пространстве гомологических точек состоит из узлов.

1.2. Основы кристаллографии

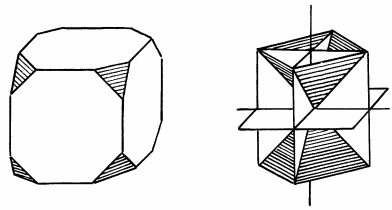
1.2.1. Кристаллографические проекции

Внешняя огранка кристалла является характерным признаком данного вещества. На основании анализа углов между гранями можно определить принадлежность кристалла к тому или иному веществу. Для измерения углов между гранями применяют специальные оптические устройства, называемые *гониометрами*.

Для изображения расположения плоскостей (и ребер) кристалла целесообразно использовать графические методы проектирования на плоскость или сферу.

Часто достаточно знать лишь взаимную ориентацию граней и ребер кристалла. Для этой цели вместо кристалла рассматривают *прямой кристаллографический комплекс*. При переходе от кристалла к кристаллографическому комплексу все параллельные грани кристалла заменяются одной плоскостью комплекса, а все параллельные ребра – одной прямой. Точка пересечения указанных геометрических элементов носит название *центра комплекса*.

На рис. 1.3 приведен пример перехода от реального кубического кристалла с усеченными вершинами (так называемый кубооктаэдр) к соответствующему кристаллографическому комплексу, состоящему из трех взаимно перпендикулярных плоскостей и четырех наклонных плоскостей (на рисунке заштрихованы). Ребрам кристалла отвечают три взаимно перпендикулярные прямые.



а *б*

Рис. 1.3. Кристалл (*а*) и его кристаллографический комплекс (*б*)

В любом кристаллографическом комплексе имеются плоскости, пересекающиеся по общей прямой. Совокупность таких плоскостей

называется *кристаллографической зоной*, а общее направление – *осью зоны*. Таким образом, кристаллографический комплекс состоит из ряда кристаллографических зон.

Во многих случаях используют *обратный* (*полярный*) *комплекс*, в котором плоскости прямого (кристаллографического) комплекса заменены нормалями к ним, а прямые – перпендикулярными к ним плоскостями. Для кубического кристалла изображения прямого и обратного комплексов совпадают. Кристаллографическая зона в обратном комплексе изображается плоскостью, отвечающей оси зоны прямого комплекса, и совокупностью пересекающихся в общей точке прямых, являющихся нормалями к плоскостям прямого комплекса.

Для изображения кристаллов применяются следующие виды проекций: линейная, гномоническая, сферическая, гномосферическая, стереографическая и гномостереографическая.

Линейная проекция. Для построения линейной проекции используют прямой кристаллографический комплекс, центр которого *C* располагают на определенном расстоянии *D* от плоскости проекции *P* (рис. 1.4).

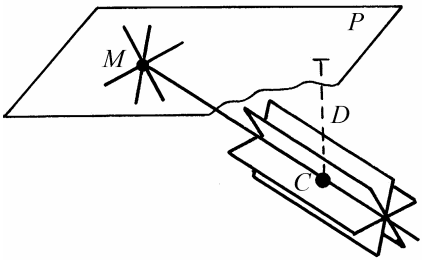


Рис. 1.4. Линейная проекция кристаллографической зоны

Линии и точки пересечения плоскостей и прямых комплекса являются его линейной проекцией. Таким образом, кристаллографическая зона проектируется совокупностью прямых, пересекающихся в общей точке *M*, являющейся проекцией оси зоны.

Неудобство линейной проекции состоит в том, что для изображения всех прямых и плоскостей кристаллографического комплекса необходима бесконечная плоскость проекции. Кроме того, измерение углов между плоскостями на линейной проекции проводить трудно. Из-за отмеченных недостатков линейная проекция применяется редко.

Гномоническая проекция отличается от линейной тем, что вместо прямого комплекса используется обратный. В этом случае

плоскости прямого комплекса изображаются на проекции точками, а прямые – линиями. Зона плоскостей проектируется рядом точек, расположенных на прямой, являющейся проекцией оси зоны (рис. 1.5).

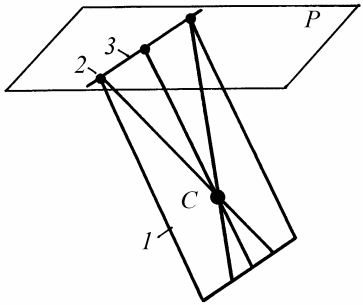


Рис. 1.5. Гномоническая проекция кристаллографической зоны:
1 – кристаллографическая зона в обратном комплексе;
2 – гномоническая проекция плоскости;
3 – гномоническая проекция оси зоны;
C – центр комплекса;
P – плоскость проекций

Преимуществом гномонической проекции является возможность определения углов между плоскостями кристаллографического комплекса, поэтому она иногда применяется для построения проекций по лауэграммам ориентированных монокристаллов.

Недостаток гномонической проекции тот же, что и линейной – для полного изображений всех плоскостей и прямых обратного комплекса нужна бесконечная плоскость проекции.

Сферическая проекция получается при проектировании компонентов прямого кристаллографического комплекса, помещенного в центр сферы произвольного радиуса, на сферическую поверхность. Плоскости комплекса изображаются большими кругами, а прямые – точками. Кристаллографическая зона проектируется большими кругами, пересекающимися в двух общих точках (лежащих на одном диаметре) и являющимися проекциями оси зоны.

Гномосферическая проекция получается при проектировании на сферу компонентов обратного комплекса. В этом случае кристаллографическая зона проектируется рядом точек, расположенных на большом круге, являющемся проекцией оси зоны.

Для построения сферических и гномосферических проекций пользуются сферами с градусным делением. Недостаток этих двух типов проекций очевиден – они не являются плоскими.

Стереографическая проекция. При построении стереографической проекции центр кристаллографического комплекса *C* совмещается с центром сферы *O* (рис. 1.6).

В качестве плоскости проекции используют плоскость, проходящую через центр сферы. Сечение сферы плоскостью проекции называют *основным кругом* проекции, а точки пересечения диаметра сферы, перпендикулярного к плоскости проекции, – *полюсами проекции.* Северный полюс (точка *N*) лежит над плоскостью проекции, а южный полюс (точка *S*) – под ней. Для получения стереографической проекции прямой соответствующую линию *L* проводят до пересечения со сферой в точке M_1 и соединяют эту точку проектирующим лучом SM_1, исходящим из южного полюса *S*. Пересечение проектирующего луча с плоскостью проекции дает стереографическую проекцию данной прямой в виде точки M_1'. Соответственно проектирование точки пересечения той же прямой *L* в южном полушарии M_2 проводят проектирующим лучом из полюса *N*, что дает стереографическую проекцию в виде крестика M_2'.

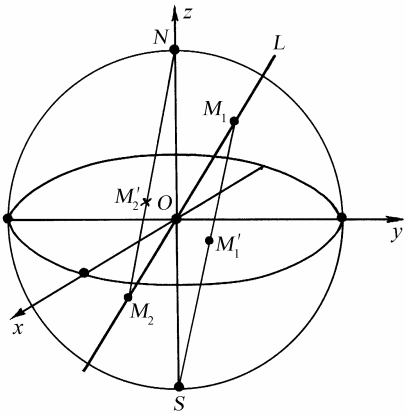


Рис. 1.6. Стереографическая проекция прямой

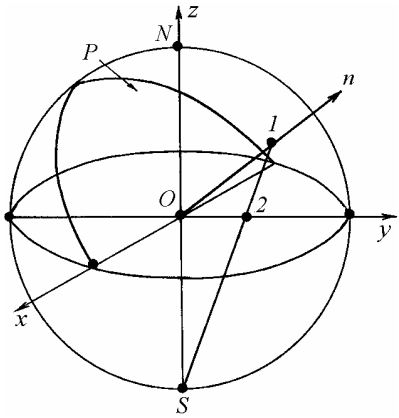


Рис. 1.7. Стереографическая проекция плоскости

Для различения проекций точек северного и южного полушарий первые обозначают точками, а вторые – крестиками.

Таким образом, стереографическая проекция прямой кристаллографического комплекса представляет собой две точки (точку и

крестик), расположенные на равных расстояниях от центра проекции. Прямая, лежащая в плоскости проекции, изображается двумя точками, находящимися на основном круге проекции. Прямая, перпендикулярная к плоскости проекции, проектируется в ее центр.

Плоскость кристаллографического комплекса *P* проектируется как дуга большого круга (рис. 1.7), опирающаяся на диаметр основного круга проекции, (сплошная при проектировании из северного полушария, пунктирная – из южного полушария).

Плоскость, перпендикулярная к плоскости проекции, имеет вид прямой, проходящей через центр основного круга.

Зона плоскостей проектируется как серия дуг больших кругов, пересекающихся в двух диаметрально противоположных точках, являющихся проекциями оси зоны.

Стереографическая проекция обладает следующими особенностями: 1) большие и малые круги на сфере изображаются на стереографической проекции кругами или дугами этих кругов; 2) углы между дугами на сфере равны углам между стереографическими проекциями этих дуг.

С точки зрения теории аналитических функций или теории функций комплексного переменного, стереографическое проектирование с использованием южного полюса устанавливает взаимно однозначное соответствие между всеми точками сферы и точками плоскости проекции (исключая точку *S*). При этом отображение точек сферы в точки на плоскости является *конформным*, то есть углы между кривыми не изменяются (сохраняются). Таким образом, *стереографическое проектирование есть конформное отображение*, при котором происходит локальное сохранение метрики пространства.

Гномостереографическая проекция (стереографическая проекция обратного комплекса) является более удобной для решения практических задач. На этой проекции плоскости изображаются точками, а прямые – большими кругами. Зона плоскостей проектируется в виде точек, расположенных на большом круге.

Принцип построения гномостереографической проекции плоскости показан на рис. 1.8.

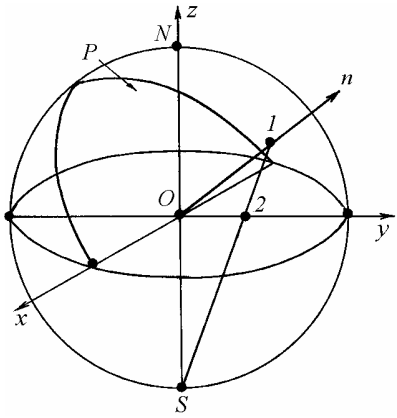


Рис. 1.8. Гномостереографическая проекция плоскости

Плоскость *P* кристаллографического комплекса (центр комплекса совпадает с центром сферы) заменяется нормалью ***n***, проходящей через центр сферы и пересекающей сферу в точке *1*. Соединив точку *1* проектирующим лучом с точкой *S*, получаем на плоскости проекции точку *2*, являющуюся гномостереографической проекцией плоскости.

Координатные сетки Вульфа и Болдырева. Принцип построения *сетки Вульфа* показан на рис. 1.9 из подрисуночной подписи. Любой меридиан является стереографической проекцией плоскости, а меридианы сетки Вульфа можно рассматривать как стереографическую проекцию кристаллографической зоны, плоскости которой повернуты через каждые 2^o вокруг оси *x*, лежащей в плоскости проекции. Любая параллель является проекцией конуса с осью *x*, а параллели сетки Вульфа соответствуют стереографической проекции семейства соосных конусов, угол полураствора которых вокруг оси *x* отличается на 2^o.

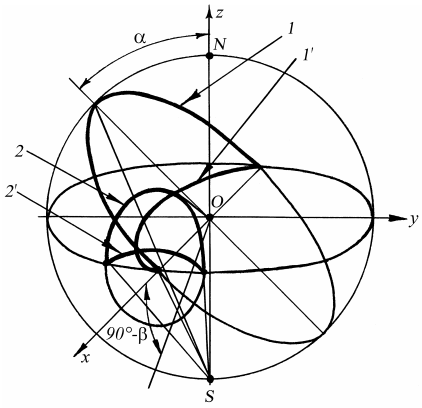


Рис. 1.9. Построение сетки Вульфа: плоскость *1* проектируется меридианом *1*'; конус *2* проектируется параллелью *2*'

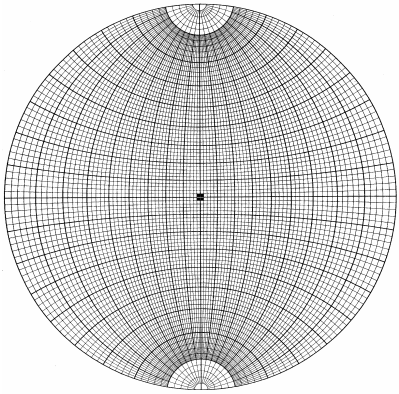


Рис. 1.10. Сетка Вульфа

Особенностями сетки Вульфа (рис. 1.10) является равномерная угловая шкала основного круга проекции и неравномерные, но одинаковые шкалы нулевого меридиана и нулевой параллели (экватора). Меридианы и параллели сетки Вульфа в соответствии со свойствами стереографической проекции изображаются дугами окружностей (рис. 1.11). Радиус окружности для меридиана α вычисляют как

$$R_м = (OA_м+OB_м)/2 = (1/2)r[\mathrm{ctg}(\alpha/2)+\mathrm{tg}(\alpha/2)] = r/\sin\alpha, \quad (1.4)$$

а для параллели β

$$R_п = (OA_п-OB_п)/2 = (1/2)r[\mathrm{ctg}(\beta/2)+\mathrm{tg}(\beta/2)] = r/\sin\beta. \quad (1.5)$$

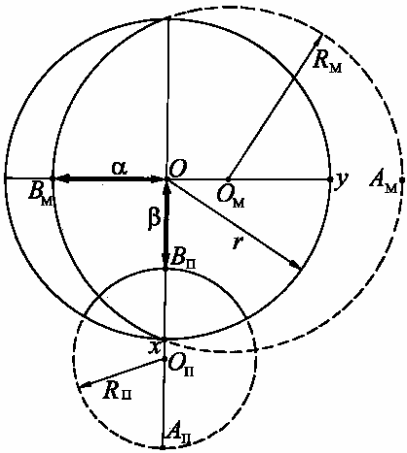


Рис. 1.11. Построение меридианов и параллелей: $R_м$, $R_п$ – радиусы окружностей для построения меридиана α и параллели β; $O_м$, $O_п$ – центры соответствующих окружностей; r – радиус сетки Вульфа

Положение центра окружности для меридиана α дается отрезком

$$OO_м = (OA_м-OB_м)/2 = r\mathrm{ctg}\alpha, \quad (1.6)$$

а для параллели β

$$OO_п = (OA_п+OB_п)/2 = r\sin\beta \quad (1.7)$$

(здесь r – радиус основного круга проекции).

Сетка Болдырева состоит из концентрических окружностей и радиальных прямых (рис. 1.12): первые являются стереографической проекцией множества соосных конусов с осью z, а вторые – проекцией зоны плоскостей с той же осью z. С помощью указанных сеток легко определяются углы между плоскостями и прямыми в

кристалле, изображенном в стереографической и гномостереографической проекциях.

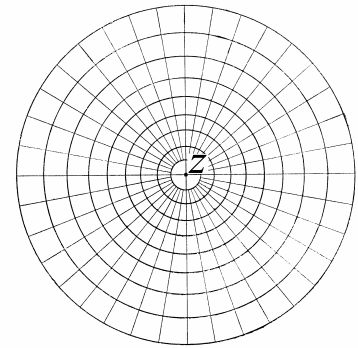


Рис. 1.12. Сетка Болдырева

При практических расчетах на кальке чертят круг того же диаметра, что и у используемой сетки Вульфа или Болдырева. На этот круг наносят проекции плоскостей и направлений, совмещают центр круга с центром выбранной сетки и, вращая кальку вокруг этого центра (следя за тем, чтобы центр круга не смещался), добиваются определенных положений, позволяющих вести численные измерения.

Рассмотрим основные задачи, решаемые с помощью координатных сеток.

Определение угла между двумя направлениями. Поскольку все направления и плоскости кристаллографического комплекса проходят через общую точку – центр комплекса, то любые два направления комплекса всегда лежат в одной плоскости. Угол между двумя рассматриваемыми направлениями находится в этой же плоскости, которая на стереографической проекции изображается меридианом. Поэтому кальку с нанесенными на ней точками, являющимися проекциями рассматриваемых направлений, поворачивают вокруг центра сетки Вульфа до тех пор, пока эти точки (*1–2*) не окажутся на одном меридиане сетки (рис. 1.13). Искомый угол α определяют по разности широт, определяемым параллелями точек *1*, *2*.

Если проекции двух направлений получены проектированием из разных полусфер (на кальке отмечены соответственно точка *3*' и крестик *4*), то кальку поворачивают таким образом, чтобы оба выхода направлений попали на симметричные меридианы относительно нулевого меридиана. Искомый угол α определяется суммой углов α_1 и α_2, отсчитываемых по соответствующим меридианам до полюса сетки.

Возможен и другой вариант нахождения угла α. Для этого следует перевести проекцию направления *4* (крестик) в точку *4*', что

будет отвечать случаю проектирования обоих рассматриваемых направлений из одной (северной) полусферы. Перевод крестика *4* в точку *4*' осуществляется просто: крестик *4* соединяют прямой с центром проекции, на продолжении этой прямой откладывают расстояние, равное расстоянию от крестика до центра. Полученную точку *4*' располагаем на одном меридиане с точкой *3*'. Искомый угол $\alpha' = 180° - \alpha$ отсчитывают вдоль этого меридиана.

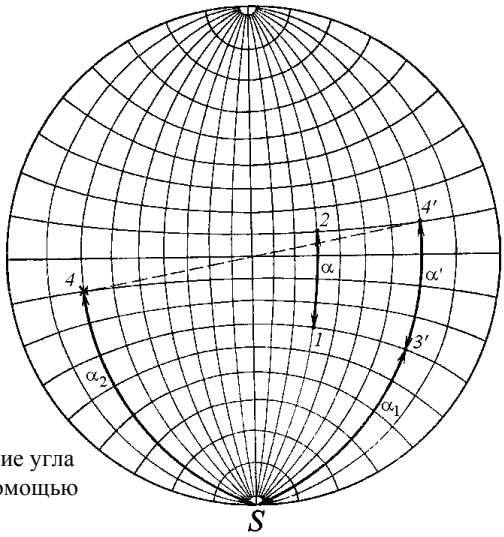


Рис. 1.13. Определение угла между прямыми с помощью сетки Вульфа

Определение направляющих углов для направления. Направляющие углы α, β, γ для произвольного направления можно определить после последовательного измерения углов между стереографической проекцией этого направления ***R*** и стереографическими проекциями осей системы координат *x*, *y*, *z* (рис. 1.14).

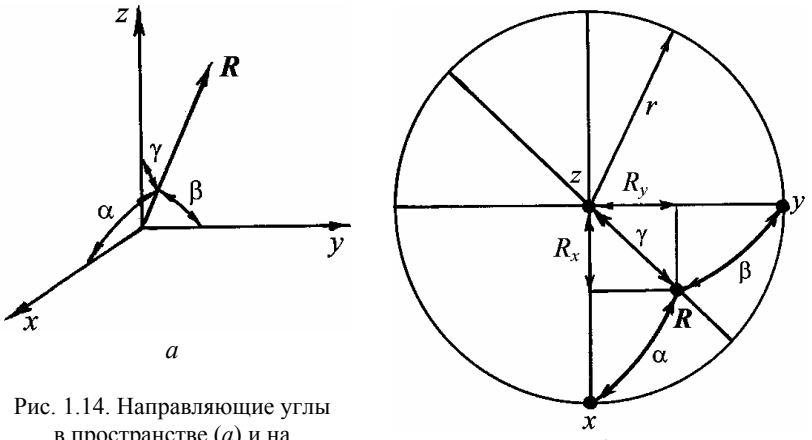
Если известны направляющие углы α, β, γ для направления, то координаты R_x и R_y стереографической проекции этого направления вычисляют как

$$R_x = r\,\mathrm{tg}(\gamma/2)\cos\alpha / (\sin\gamma),\ R_y = r\,\mathrm{tg}(\gamma/2)\cos\beta / (\sin\gamma), \qquad (1.8)$$

где *r* – радиус основного круга проекции.

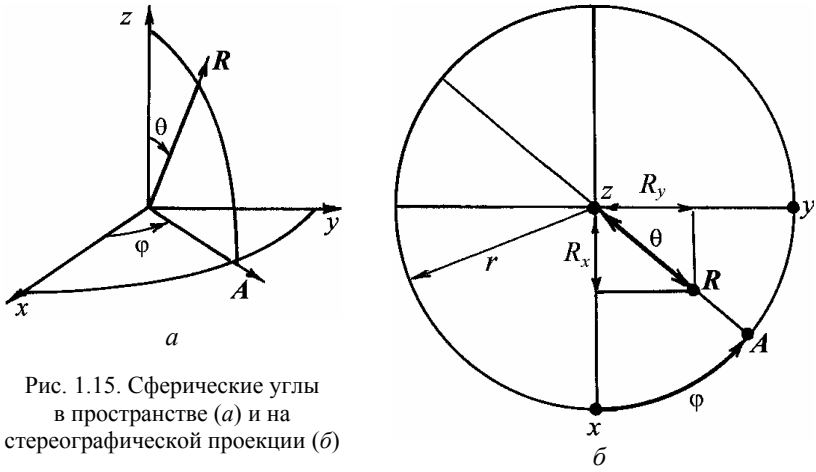
Процедура определения сферических углов φ и θ для произвольной прямой показана на рис. 1.15, а координаты R_x и R_y стереографической проекции этой прямой вычисляют как

$$R_x = r\,\mathrm{tg}(\theta/2)\cos\varphi,\ R_y = r\,\mathrm{tg}(\theta/2)\sin\varphi. \qquad (1.9)$$



а *б*

Рис. 1.14. Направляющие углы в пространстве (*а*) и на стереографической проекции (*б*)



а *б*

Рис. 1.15. Сферические углы в пространстве (*а*) и на стереографической проекции (*б*)

Построение гномостереографической проекции плоскости. Плоскость кристаллографического комплекса изображается на стереографической проекции меридианом *P*. Для построения нормали к плоскости кальку с нанесенной проекцией плоскости *P* поворачивают вокруг центра сетки Вульфа до совпадения с одним из меридианов сетки (рис. 1.16).

Далее по экватору сетки Вульфа отсчитывают 90°. Полученная точка N является стереографической проекцией нормали к плоскости или гномостереографической проекцией этой плоскости.

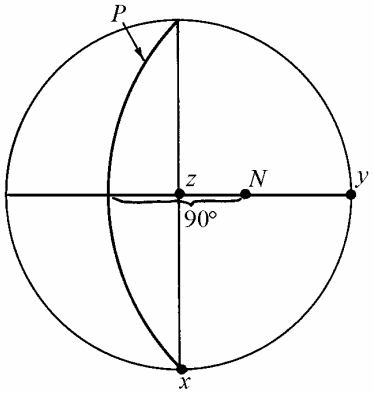


Рис. 1.16. Построение гномостереографической проекции плоскости

Определение угла между двумя плоскостями. Поскольку угол между плоскостями равен углу между нормалями к этим плоскостям, то достаточно определить угол между гномостереографическими проекциями плоскостей. Сначала найдем нормали N_1 и N_2 к плоскостям P_1 и P_2 (рис. 1.17), затем, поворачивая кальку, добиваемся совмещения точек N_1 и N_2 с одним из меридианов сетки Вульфа. Искомый угол α определяется вдоль этого меридиана.

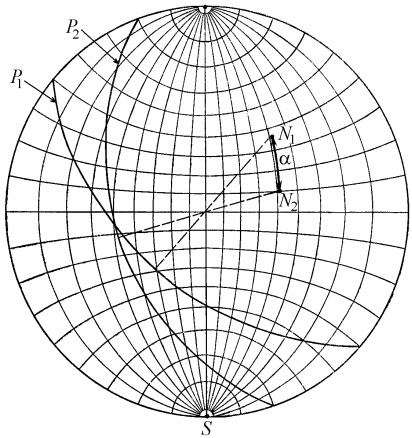


Рис. 1.17. Определение угла между плоскостями

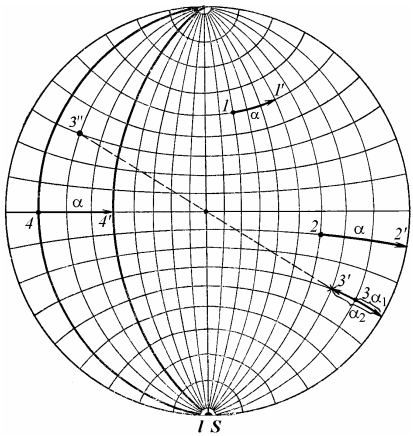


Рис. 1.18. Поворот направления вокруг оси, лежащей в плоскости проекции

Поворот вокруг оси, лежащей в плоскости проекции. Поскольку любое вращение направления связано с нахождением этого

направления на конусе, то на стереографической проекции поворот прямой *1* вокруг оси ***l***, лежащей в плоскости проекции и совпадающей с южным полюсом *S*, происходит путем перемещения по соответствующей параллели (рис. 1.18).

Сначала совмещают проекцию оси поворота ***l*** с полюсом сетки Вульфа, затем точку *1* смещают по параллели на нужный угол α. Перемещение точек слева направо отвечает повороту вокруг оси ***l*** по часовой стрелке. Соответственно перемещение точек справа налево отвечает вращению против часовой стрелки. Если точка располагается на параллели ближе к основному кругу проекции, чем угол поворота α (например, точка *3*), то после поворота на угол $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$ эта точка окажется в другой (нижней) полусфере и уже будет изображаться крестиком (*3*'). Можно эту точку перевести в верхнюю полусферу, соединив прямой точку *3*' с центром и отложив на ее продолжении отрезок, равный расстоянию от точки *3*' до центра (точка *3*'' на проекции).

Для осуществления поворота плоскости удобно рассматривать гномостереографическую проекцию плоскости, то есть вместо поворота плоскости *P* поворачивают нормаль *N* к этой плоскости, а затем переходят к повернутой плоскости *P*' (рис. 1.19).

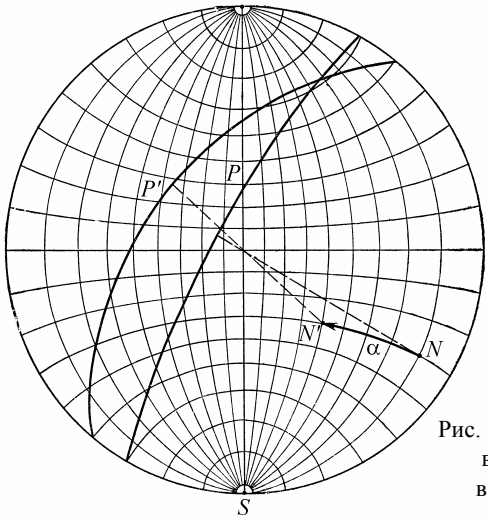


Рис. 1.19. Поворот плоскости вокруг оси, лежащей в плоскости проекции

Для плоскости *P* находят гномостереографическую проекцию *N*, перемещают по параллели на угол α (точка *N*'), а затем для *N*' находят повернутую стереографическую проекцию плоскости *P*'.

Поворот вокруг оси, перпендикулярной к плоскости проекции. Для такого поворота удобно использовать сетку Болдырева (рис. 1.20).

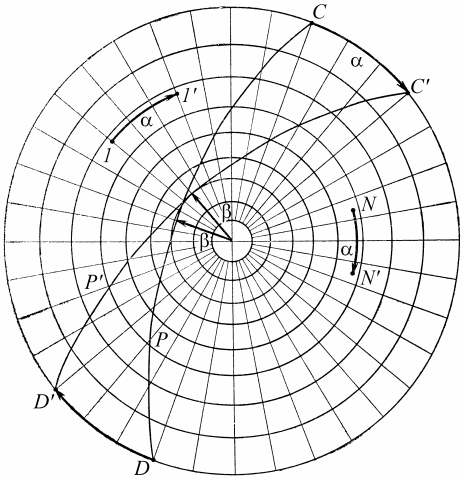


Рис. 1.20. Поворот вокруг оси, перпендикулярной плоскости проекции

Точки, соответствующие стереографической проекции направления *1* и гномостереографической проекции плоскости *N*, перемещаются на угол α по концентрическим окружностям, переходя в точки *1*' и *N*' соответственно. Поворот стереографической проекции плоскости *P* тоже достаточно прост. Точки пересечения плоскости *C* и *D* с основным кругом поворачивают на угол α (точки *C*' и *D*'). Затем, поместив точки *C*' и *D*' в полюса сетки Вульфа, на кальке проводят меридиан *P*', отстоящий от центра сетки на тот же угол β, что и меридиан, соответствующий плоскости *P*.

Построение малого круга. Малый круг получается при стереографическом проектировании кругового конуса *1* с углом полураствора меньше 90^{o} (рис. 1.21).

Проектирующий конус *2* является эллиптическим с двумя круговыми сечениями: одно из них – при пересечении со сферой, а второе – на стереографической проекции, причем стереографиче-

ская проекция оси кругового конуса не совпадает с центром окружности на стереографической проекции.

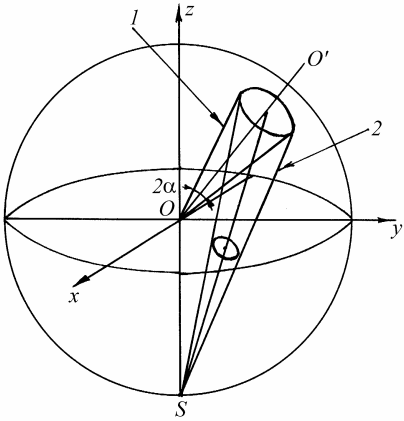


Рис. 1.21. Малый круг на стереографической проекции

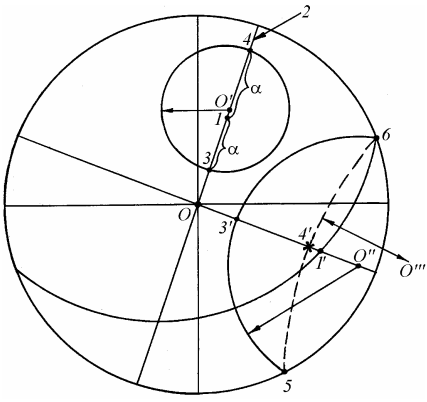


Рис. 1.22. Построение малого круга

Если ось конуса на стереографической проекции изображается точкой *O* (рис. 1.22), то малый круг представляет собой геометрическое место точек, образующих с *O* угол α (α – угол полураствора конуса).

Для построения малого круга можно провести нулевой меридиан *2* через точку *1* и, откладывая по нему с помощью сетки Вульфа в обе стороны от *1* угол α, получить точки *3* и *4*. Поскольку эти точки лежат на диаметре малого круга, то, измерив линейкой расстояние между ними и поделив его пополам, найдем центр окружности *O*', который не совпадает со стереографической проекцией оси конуса вследствие неравномерности угловой шкалы по нулевому меридиану или экватору сетки Вульфа.

Для конуса с достаточно большим углом раствора конуса α диаметрально противоположные точки *3*' и *4*' могут быть получены проектированием из разных полушарий (точка *3*' из северного, точка *4*' из южного и показана крестиком). Теперь для построения малого круга можно подобрать с помощью сетки Вульфа такие меридианы, для которых расстояния от полюсов (точки *5* и *6*) до *1*' равны α. Малый круг в северном полушарии получим, проведя окруж-

ность (с центром в точке *O*'') через точки *3*', *5*, *6*, а в южном полушарии через точки *4*', *5* и *6* (окружность с центром в *O*''').

Поворот вокруг произвольной оси. При вращении вокруг произвольной оси ***l*** траектория перемещения направления *1*, образующего угол α с ***l***, будет изображаться соответствующим малым кругом (рис. 1.23).

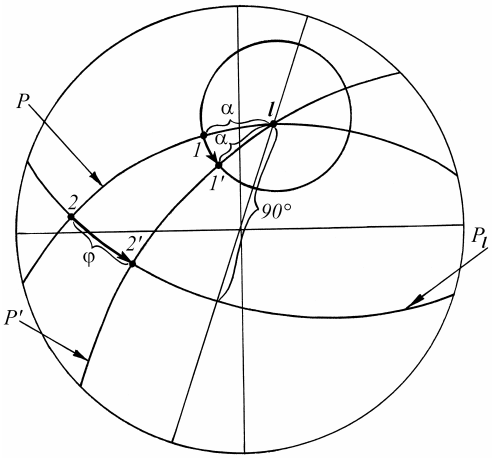


Рис. 1.23. Поворот вокруг произвольной оси

Из-за неравномерности угловой шкалы по малому кругу угол поворота φ точки *1* вокруг ***l*** нельзя откладывать непосредственно с помощью транспортира.

Угол поворота φ является центральным в плоскости P_l , перпендикулярной к оси поворота ***l***. Его можно найти как угол между направлением *2*, являющимся пересечением плоскости *P*, содержащей ***l*** и *1* до поворота, и направлением *2*', соответствующим пересечению с плоскостью *P*' после поворота. Искомое направление *1*' находится в плоскости *P*' на угловом расстоянии α от оси поворота ***l***.

Определение эйлеровских углов поворота. Эйлеровские углы используются для описания поворота твердого тела (рис. 1.24,*а*).

Первый поворот на угол φ происходит вокруг оси *z*, при этом ось *x* переходит в *x*', а ось *y* – в *y*' и система координат *xyz* переходит в *x*'*y*'*z*. Второй поворот на угол θ – вокруг оси *x*', при этом ось *y*' переходит в *y*'', а ось *z* – в *z*' и система координат *x*'*y*'*z* переходит в *x*'*y*''*z*'. Третий поворот на угол ψ происходит вокруг оси *z*', при этом

ось x' переходит в x'', ось y'' – в y''', а система координат $x'y''z'$ – в $x''y'''z'$. Соответствующие повороты на стереографической проекции показаны на рис. 1.24,*б*.

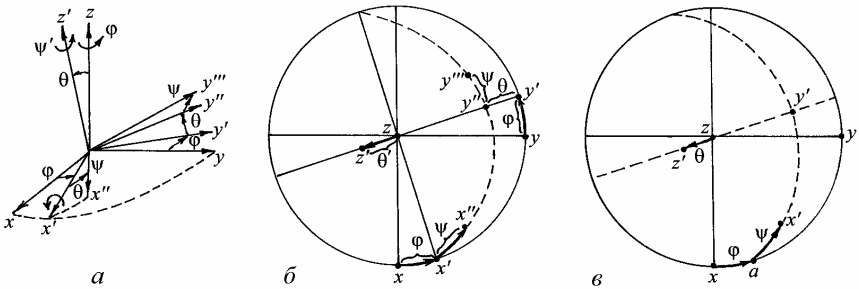


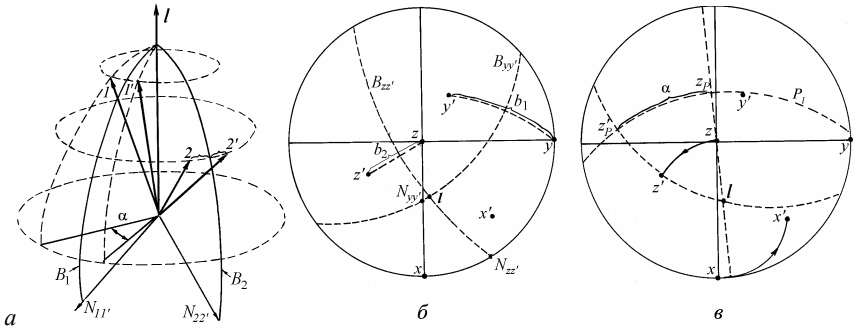
Рис. 1.24. Эйлеровские углы поворота в пространстве (*а*), на стереографической проекции (*б*), определение эйлеровских углов на стереографической проекции (*в*)

Если известно положение осей ортогональной системы координат на стереографической проекции в исходном положении (*xyz*) и после поворота (*x'y'z'*) (рис. 1.24,*в*), то, сравнивая с рис. 1.24,*а*, можно определить эйлеровские углы следующим образом. Если расположить оси *x'* и *y'* на меридиане, то его пересечение с основным кругом проекции в точке *a* позволяет определить угол φ, а угол между точками *a* и *x'* соответствует углу ψ. Угол θ определяют как угол между *z* и *z'*, расположенными на экваторе.

Определение угла и оси поворота. В кристаллографии для описания поворота твердого тела часто используются такие параметры, как ось поворота ***l*** и угол поворота α. Если при повороте направления *1* и *2* переходят в *1'* и *2'* соответственно, то, как видно из рис 1.25,*а*, ось поворота ***l*** находится на пересечении биссекторных плоскосей B_1 и B_2.

Каждая биссекторная плоскость проходит через соответствующую биссектрису и нормаль к плоскости, содержащей направления до и после поворота. Угол поворота α является центральным углом в отсчетной плоскости P_l с нормалью ***l***.

Если при повороте система координат *xyz* переходит в *x'y'z'* (рис. 1.25,*б*), то ось поворота ***l*** можно определить по пересечению меридианов B_1 и B_2. Каждый из них проходит через гномостереографическую проекцию плоскости $N_{yy'}$ или $N_{zz'}$ и соответствующую биссектрису b_1 или b_2. Угол поворота α измеряют в плоскости P_l между точками Z_P и Z'_P, являющимися проекциями *z* и *z'* на плоскость P_l.



а *б* *в*

Рис. 1.25. Определение оси и угла поворота в пространстве (*а*) и на стереографической проекции (*б, в*)

1.2.2. Пространственная решетка

Любой узел пространственной решетки определяется линейной формой:

$$\boldsymbol{R}_m = m_1\boldsymbol{a}_1 + m_2\boldsymbol{a}_2 + m_3\boldsymbol{a}_3, \qquad (1.10)$$

где $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ – векторы трансляций, а m_1, m_2, m_3 – целые числа. Начало координат при этом может быть выбрано в любом узле пространственной решетки

Пространственная решетка может быть получена бесконечным параллельным повторением параллелепипеда, построенного на векторах кратчайших трансляций (базисных векторах) $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$. Такой параллелепипед называют *элементарной ячейкой*. Можно показать, что при сделанном выборе трансляций элементарная ячейка не содержит узлов, находящихся на ее гранях или внутри объема. Такую ячейку называют *примитивной* или *простой*. Всякий узел примитивной ячейки принадлежит одновременно восьми

смежным ячейкам, поэтому *примитивная ячейка содержит только один узел решетки*.

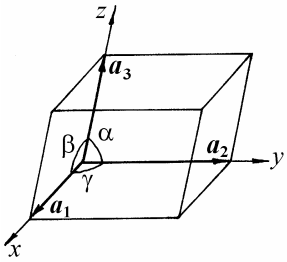


Рис. 1.26. Элементарная ячейка

Длины векторов $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ и углы между ними α_1, α_2, α_3 называют *параметрами решетки*, иногда их обозначают как a, b, c и α, β и γ соответственно (рис. 1.26).

Для описания кристаллического вещества используют *кристаллографическую систему координат* с векторами трансляций $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ ($\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$) В общем случае это шесть параметров: косоугольные координаты с неодинаковыми масштабными отрезками по осям:

$$a \neq b \neq c,\ \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^{\circ}.$$

Пространственные решетки по симметрии расположения узлов разделяются на семь видов, называемых сингониями (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Кристаллографические системы координат

Сингонии	Число независимых параметров	Параметры
Триклинная	6	$a \neq b \neq c;\ \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^{\circ}$
Моноклинная	4	$a \neq b \neq c;\ \alpha = \gamma = 90^{\circ};\ \beta \neq 90^{\circ}$
Ромбическая	3	$a \neq b \neq c;\ \alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
Тетрагональная	2	$a = b \neq c;\ \alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
Ромбоэдрическая или тригональная	2	$a = b = c;\ \alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$
Гексагональная	2	$a = b \neq c;\ \alpha = \beta = 90^{\circ};\ \gamma = 120^{\circ}$
Кубическая	1	$a = b = c;\ \alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$

Важной характеристикой кристаллографической системы является *метрическая матрица* $\boldsymbol{G} = \{g_{ij}\}$, элементы которой определяются скалярными произведениями базисных векторов:

$$g_{ij} = (\boldsymbol{a}_i\, \boldsymbol{a}_j). \qquad (1.11)$$

Так как скалярные произведения коммутативны, то метрическая матрица всегда симметрична: $g_{ij} = g_{ji}$.

Из определения метрической матрицы следует, что длина базисных векторов равна

$$a_i = g_{ii}^{1/2}, \tag{1.12}$$

углы α_{ij} между базисными векторами определяются соотношением

$$\cos \alpha_{ij} = g_{ij} / (g_{ii}^{1/2} g_{jj}^{1/2}), \tag{1.13}$$

а определитель метрической матрицы равен квадрату объема элементарной ячейки V, т.е.

$$V = (\det \boldsymbol{G})^{1/2}. \tag{1.14}$$

Метрические матрицы для некоторых сингоний имеют вид:

$$\boldsymbol{G}_{\text{куб}} = \begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & a^2 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{G}_{\text{тетра}} = \begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix},$$

$$\boldsymbol{G}_{\text{гекс}} = \begin{pmatrix} a^2 & -\frac{a^2}{2} & 0 \\ -\frac{a^2}{2} & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{G}_{\text{ромбич}} = \begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}.$$

В некоторых случаях для описания пространственной решетки используют *сложные элементарные ячейки*, ребра которых не являются кратчайшими трансляциями, а в центрах граней или в центре объема имеются дополнительные узлы (правила выбора элементарных ячеек будут рассмотрены в дальнейшем). В этом случае положение узла в решетке задается вектором $\boldsymbol{R}_{mn} = \boldsymbol{R}_m + \boldsymbol{R}_n$, где вектор $\boldsymbol{R}_n$ определяет положение дополнительных узлов

$$\boldsymbol{R}_n = n_1 \boldsymbol{a}_1 + n_2 \boldsymbol{a}_2 + n_3 \boldsymbol{a}_3, \tag{1.15}$$

n_1, n_2, n_3 – дробные числа, являющиеся координатами трансляционно неидентичных узлов внутри элементарной ячейки, т.е. *базис решетки*. В матричном виде базисы объемноцентрированной (I), гранецентрированной (F), и A-центрированной решеток (A) имеют вид:

$$I - \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{vmatrix}, \qquad A - \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{vmatrix},$$

$$F - \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{vmatrix}.$$

1.2.3. Кристаллографические символы

Символы узла. Положение любого узла в пространственной решетке определяется вектором $\boldsymbol{R}_{mnp}$

$$\boldsymbol{R}_{mnp} = m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b} + p\,\boldsymbol{c}. \qquad (1.16)$$

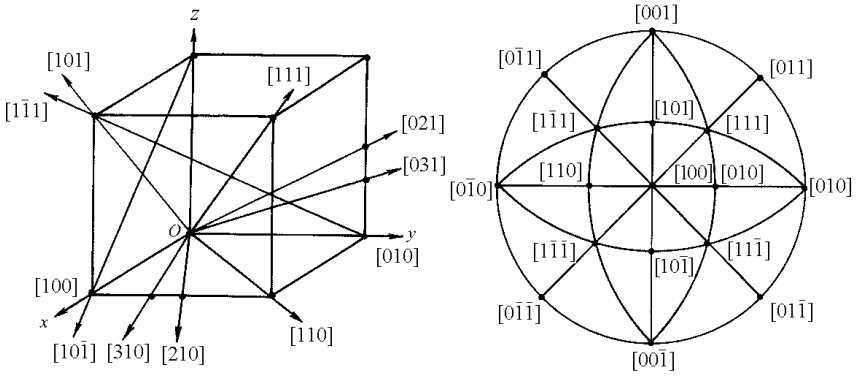
Три целых числа m, n, p однозначно определяют положение узла и называются *индексами* данного узла. Совокупность чисел m, n, p, записанная в двойных квадратных скобках $[[m_1\ m_2\ m_3]]$, называется *символом узла*. Узлы, лежащие на одной прямой, имеют пропорциональные индексы. Числа в символе пишутся подряд, без запятых, читаются порознь. Запятые ставятся лишь в тех (редчайших) случаях, когда индекс двузначен. Знак минус пишется над цифрой. Например, $[[1\ \bar{2}\ 0]]$ читается «один, минус два, ноль».

В сложных решетках для всех узлов, не лежащих в вершинах элементарных ячеек, числа m_1, m_2, m_3 будут дробными. Например, узел, находящийся в центре объема ячейки и ближайший к началу координат, имеет символы [[½ ½ ½]], а узел в центре одной из граней – [[0 ½ ½]].

Символы узловой прямой. Решетку можно представить как семейство параллельных узловых прямых. Это семейство можно характеризовать прямой, проходящей через начало координат, которое принимается за первую точку, определяющую данную прямую. Второй определяющей точкой является ближайший узел с целочисленными координатами. Координаты этого узла, взятые в квадратные скобки, принимают за *кристаллографический символ прямой* [*mnp*]. Индексы важнейших направлений в кубическом кристалле приведены на рис. 1.27.

Оси координат имеют символы: *ox* – [100], *oy* – [010], *oz* – [001]. Одно из основных преимуществ кристаллографической символики

состоит в неизменности символов осей координат от сингонии кристалла.



а *б*

Рис. 1.27. Индексы важнейших направлений в пространстве (*а*) и на стереографической проекции (*б*)

Индексы в угловых скобках <*mnp*> используют для обозначения направлений определенного типа, связанных элементами симметрии. Например, для кубической сингонии символ <100> обозначает направления [100], [010] и [001], а также [$\bar{1}$00], [0$\bar{1}$0], [00$\bar{1}$], т.е. направления, индексы которых отличаются либо перестановкой, либо знаком.

В сложных ячейках можно выделить примитивные ячейки, построенные на кратчайших векторах трансляций. Так, в случае гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки примитивная ячейка будет построена на векторах ½ ***a***[110], ½ ***a***[011], ½ ***a***[101] (рис. 1.28).

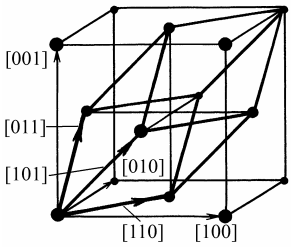


Рис. 1.28. Примитивная ячейка в ГЦК решетке

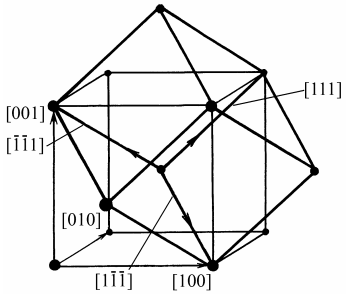


Рис. 1.29. Примитивная ячейка для ОЦК решетки

Примитивная ячейка для объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетки построена на векторах ½***a***[11 $\bar{1}$], ½***a***[$\bar{1}$ 11], ½***a***[1 $\bar{1}$ 1] (рис. 1.29).

Базисные векторы примитивной решетки можно представить в матричном виде как

$$\boldsymbol{A}_{\text{гцк}} = \begin{pmatrix} \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & 0 \\ 0 & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & 0 & \frac{a}{2} \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{A}_{\text{оцк}} = \begin{pmatrix} \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} \\ -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} \end{pmatrix}. \qquad (1.17)$$

Символы плоскости. Пространственная решетка может быть представлена семейством параллельных узловых плоскостей. Пусть одна из таких плоскостей семейства отсекает на осях координат отрезки A, B, C. Уравнение такой плоскости в отрезках можно записать в виде

$$(x/A) + (y/B) + (z/C) = 1. \qquad (1.18)$$

Переменные x, y, z в этом уравнении являются координатами узлов пространственной решетки, лежащих в данной плоскости, поэтому они равны целому числу m, n, p трансляций по каждой из осей:

$$x = m\,a; \quad y = n\,b; \quad z = p\,c. \qquad (1.19)$$

Подставляя значения координат в уравнение (1.18), получаем

$$m\,(a/A) + n\,(b/B) + p\,(c/C) = 1. \qquad (1.20)$$

Так как правая часть уравнения (1.20) равна единице, то отношения a/A, b/B, c/C представляют собой рациональные числа. В этом случае отношение между ними всегда будет равно отношению трех простых (не имеющих общего множителя) целых чисел h, k, l:

$$1/(A/a) : 1/(B/b) : 1/(C/c) = h : k : l. \qquad (1.21)$$

Кристаллографическими индексами плоскости (*индексами Миллера*) называют три целых простых числа h, k, l, которые являются обратным отношением длин отрезков, отсекаемых плоскостью на осях координат, выраженных в соответствующих длинах трансляций. Индексы, заключенные в круглые скобки, называют *кристаллографическим символом плоскости* (*hkl*). Учитывая пропорциональность индексов

$$h = q\,(a/A),\ \ k = q\,(b/B),\ \ l = q\,(c/C)$$

и подставляя их в исходное уравнение плоскости, получаем

$$hm + kn + lp = q, \qquad (1.22)$$

где q – целое число. Для плоскости, проходящей через начало координат, $q = 0$; для плоскости, ближайшей к началу координат, $q = 1$, причем эта плоскость отсекает на осях координат отрезки

$$A = a/h,\ B = b/k,\ C = c/l. \qquad (1.23)$$

На рис. 1.30 показано расположение различных кристаллографических плоскостей в кубической элементарной ячейке.

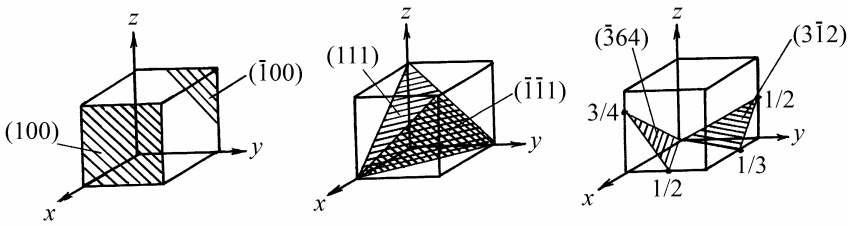


Рис. 1.30. Расположение различных плоскостей в кубической элементарной ячейке

Символ в фигурных скобках $\{hkl\}$ используют для обозначения плоскостей определенного типа, связанных элементами симметрии, и называется *кристаллической формой*. Например, для кубической сингонии символ $\{100\}$ отвечает плоскостям (100), (010), (001), $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$, связанных между собой преобразованиями симметрии. Число плоскостей p в кристаллической форме называют *множителем повторяемости*. Так, в кубической сингонии для $\{100\}$ $p = 6$, для $\{110\}$ $p = 12$, $\{111\}$ $p = 8$, $\{123\}$ $p = 24$. Следует отметить, что плоскости, принадлежащие одной кристаллической форме, характеризуются одинаковым межплоскостным расстоянием, т.е. одинаковым расстоянием между двумя соседними параллельными плоскостями.

Четвертый индекс в гексагональной системе. Элементарная ячейка в гексагональной решетке определяется двумя равными векторами $\boldsymbol{a}_1$ и $\boldsymbol{a}_2$, расположенными под углом 120^o друг к другу, и осью $\boldsymbol{c}$, находящейся под прямым углом к плоскости, в которой лежат векторы $\boldsymbol{a}_1$ и $\boldsymbol{a}_2$, называемой *базисной плоскостью*. Узлы ре-

шетки, расположенные в базисной плоскости, имеют гексагональную симметрию и характеризуются тремя равноправными осями $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$ и $\boldsymbol{a}_3$ (рис. 1.31).

Поэтому в гексагональной системе принято определять положение плоскости с помощью четырех индексов (*hkil*), где четвертый индекс *i* берется по оси $\boldsymbol{a}_3$. Так как для определения положения плоскости в пространстве достаточно трех индексов, то четвертый индекс не является независимым, а выражается через остальные.

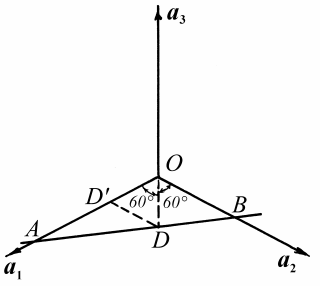


Рис. 1.31. К выводу четвертого индекса в гексагональной системе

Проведем в гексагональной системе координат плоскость, следом которой в базисной плоскости будет отрезок *AB*; эта плоскость отсекает на оси $\boldsymbol{a}_1$ отрезок $OA = A_1$, на оси $\boldsymbol{a}_2$ – отрезок $OB = A_2$ и на оси $\boldsymbol{a}_3$ – отрицательный отрезок $OD = -A_3$ (см. рис. 1.31). Проведем из точки *D* прямую, параллельную оси $\boldsymbol{a}_2$. Из подобия получившихся треугольников следует, что

$$A_1/A_2 = (A_1 - A_3)/A_3, \tag{1.24}$$

откуда

$$(A_1/A_2) - (A_1/A_3) = -1 \quad \text{или} \quad (1/A_1) + (1/A_2) = 1/A_3. \tag{1.25}$$

Так как индексы являются величинами, обратными отрезкам, отсекаемым плоскостью на осях координат, и по оси $\boldsymbol{a}_3$ отсекается отрицательный отрезок, то

$$h + k = -i, \tag{1.26}$$

т.е. четвертый индекс равен сумме первых двух, взятой с противоположным знаком.

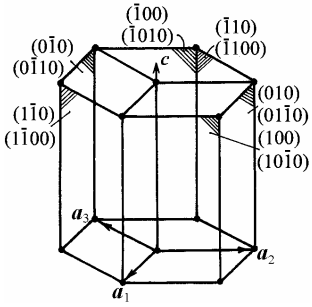


Рис. 1.32. Обозначения плоскостей в гексагональной элементарной ячейке

На рис. 1.32 плоскости гексагональной призмы обозначены с помощью трех и четырех индексов. Символы этих плоскостей в четырехиндексном обозначении отличаются только перестановкой первых трех индексов формы $\{10\bar{1}0\}$. Таким образом, при обозначении с помощью четы-

рех индексов легко обнаруживаются равнозначные плоскости. Однако расчеты в гексагональной системе для упрощения проводят с помощью трех индексов. Четвертый индекс часто опускается и заменяется точкой, т.е. записывается (*hk.l*).

Символом {*hkil*} обозначают симметрично-равнозначные (эквивалентные) плоскости, которые переводятся друг в друга каким-либо элементом симметрии.

Система обозначений с четырьмя индексами может быть использована и для направлений в гексагональной решетке. Если в системе с тремя индексами направление $\boldsymbol{R}$ записывается в виде

$$\boldsymbol{R}(3) = U\boldsymbol{a}_1 + V\boldsymbol{a}_2 + W\boldsymbol{c}, \qquad (1.27)$$

то в системе с четырьмя индексами оно запишется

$$\boldsymbol{R}(4) = u\boldsymbol{a}_1 + v\boldsymbol{a}_2 + t\boldsymbol{a}_3 + w\boldsymbol{c}, \qquad (1.28)$$

где индекс t вводится условием

$$u + v + t = 0. \qquad (1.29)$$

Так как в гексагональной системе $\boldsymbol{a}_3 = -(\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2)$, то, учитывая условие (1.29), выражение (1.28) можно переписать в виде

$$\boldsymbol{R}(4) = u\boldsymbol{a}_1 + v\boldsymbol{a}_2 + (u + v)(\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2) + w\boldsymbol{c} =$$
$$= (2u + v)\boldsymbol{a}_1 + (u + 2v)\boldsymbol{a}_2 + w\boldsymbol{c}. \qquad (1.30)$$

Сравнивая выражения (1.27) и (1.30), получаем

$$U = 2u + v, \quad V = u + 2v, \quad W = w. \qquad (1.31)$$

Решение системы уравнений (1.31) относительно $u_i\, v_i\, w$ имеет вид $u = (2U - V)/3$, $v = (2V - U)/3$, откуда, приводя индексы направлений к общему знаменателю, получим:

$$u = 2U - V, \quad v = 2V - U,$$
$$w = 3W, \quad t = -(u + v). \qquad (1.32)$$

Примеры перехода от системы обозначений с тремя индексами к обозначениям, в которых используются четыре индекса, даны на рис. 1.33.

Обозначения в четырех индексах позволяют найти симметрично-равнозначные (эквивалентные) направления <*u v t w*>.

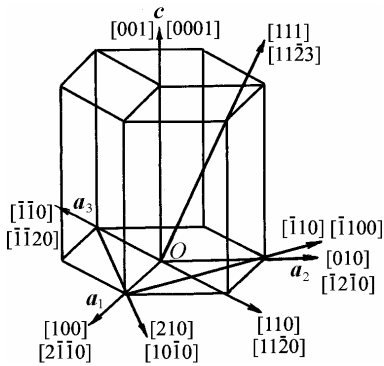


Рис. 1.33. Индексы направлений в гексагональной системе

1.2.4. Обратная решетка

Важную роль в структурной кристаллографии играет обратная решетка, базисные векторы $\boldsymbol{b}_j$ которой задаются соотношением

$$(\boldsymbol{a}_i\, \boldsymbol{b}_j) = \delta_{ij}, \tag{1.33}$$

где δ_{ij} – символ Кронекера; $\delta_{ii} = 1$; $\delta_{ij} = 0$ ($i, j = 1, 2, 3$).

Из соотношения (1.33) следует, что вектор $\boldsymbol{b}_1$ перпендикулярен к векторам $\boldsymbol{a}_2$ и $\boldsymbol{a}_3$, поэтому его направление определяется векторным произведением

$$\boldsymbol{b}_1 = \gamma\, [\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3]. \tag{1.34}$$

Умножая выражение (1.34) скалярно на $\boldsymbol{a}_1$ и учитывая соотношение (1.33), получаем $\gamma = 1/V$, где $V = \boldsymbol{a}_1\, [\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3]$ отвечает объему ячейки, построенной на базисных векторах прямой решетки. Таким образом,

$$\boldsymbol{b}_1 = [\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3]/V\,. \tag{1.35}$$

Базисные векторы $\boldsymbol{b}_2$ и $\boldsymbol{b}_3$ получают циклической перестановкой соотношения (1.35).

Как видно из (1.33), прямая и обратная решетки являются взаимно обратными, и, если известны векторы обратной решетки $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$ и $\boldsymbol{b}_3$, вектор прямой решетки находят как

$$\boldsymbol{a}_1 = [\boldsymbol{b}_2 \times \boldsymbol{b}_3]/V^*, \tag{1.36}$$

где V^* – объем ячейки обратной решетки, причем

$$V\, V^* = 1. \tag{1.37}$$

Векторы $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ образуют базис прямой решетки, а $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$ – базис обратной решетки. Базисные векторы обратной решетки иногда обозначают как $\boldsymbol{a}^*$, $\boldsymbol{b}^*$, $\boldsymbol{c}^*$.

В физике твердого тела обратная решетка задается соотношением, отличным от (1.33):

$$(\boldsymbol{a}_i\, \boldsymbol{b}_j) = 2\pi\delta_{ij}. \tag{1.38}$$

В матричном виде условие (1.33) имеет вид

$$\boldsymbol{a}\tilde{\boldsymbol{a}} = \boldsymbol{b}\boldsymbol{a} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \boldsymbol{I}\,, \tag{1.39}$$

где $\boldsymbol{I}$ – единичная матрица, $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ – матрицы-столбцы, $\tilde{\boldsymbol{a}}$, $\tilde{\boldsymbol{b}}$ – матрицы-строки:

$$\boldsymbol{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}; \quad \tilde{\boldsymbol{a}} = (a_1\ a_2\ a_3); \quad \boldsymbol{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}; \quad \tilde{\boldsymbol{b}} = (b_1\ b_2\ b_3).$$

Теперь метрическая матрица $\boldsymbol{G}$ для прямой решетки имеет вид

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{a}\tilde{\boldsymbol{a}} \tag{1.40}$$

Элементы метрической матрицы $\boldsymbol{G}^{-1}$ для обратной решетки определяются как

$$g^{ij} = (\boldsymbol{b}_i\, \boldsymbol{b}_j), \tag{1.41}$$

где $i, j = 1, 2, 3$, т.е.

$$\boldsymbol{G}^{-1} = \boldsymbol{b}\tilde{\boldsymbol{b}}. \tag{1.42}$$

Длины базисных векторов обратной решетки равны $b_i = (g^{ii})^{1/2}$, а углы между базисными векторами β_{ij} определяются из соотношения

$$\cos \beta_{ij} = g^{ij}/[(g^{ii})^{1/2}\,(g^{jj})^{1/2}]. \tag{1.43}$$

Найдем соотношение, связывающее метрические матрицы прямого $\boldsymbol{G}$ и обратного $\boldsymbol{G}^{-1}$ базисов. Матричное выражение для произвольного вектора $\boldsymbol{x}$ в прямом и обратном базисе имеет вид

$$\tilde{\boldsymbol{x}}\boldsymbol{a} = \tilde{\boldsymbol{x}}'\boldsymbol{b}, \tag{1.44}$$

где $\tilde{\boldsymbol{x}} = (x_1\ x_2\ x_3)$, x_1, x_2, x_3 – координаты вектора в прямом пространстве, а $\tilde{\boldsymbol{x}}' = (x_1' x_2' x_3')$, x_1', x_2', x_3' – координаты этого же вектора в обратном пространстве. Умножая матрицы (1.44) справа на $\tilde{\boldsymbol{b}}$, получим:

$$\tilde{\boldsymbol{x}}\boldsymbol{a}\tilde{\boldsymbol{b}} = \tilde{\boldsymbol{x}}'\boldsymbol{b}\tilde{\boldsymbol{b}} = \tilde{\boldsymbol{x}}'\boldsymbol{G}^{-1}. \tag{1.45}$$

Так как $\boldsymbol{a}\tilde{\boldsymbol{b}} = \boldsymbol{I}$, то

$$\tilde{\boldsymbol{x}} = \tilde{\boldsymbol{x}}'\boldsymbol{G}^{-1}. \tag{1.46}$$

Подставив выражение (1.46) в (1.44), имеем $\tilde{\boldsymbol{x}}'\boldsymbol{G}^{-1}\boldsymbol{a} = \tilde{\boldsymbol{x}}'\boldsymbol{b}$, откуда

$$\boldsymbol{b} = \boldsymbol{G}^{-1}\boldsymbol{a}. \tag{1.47}$$

Аналогично, умножая обе части уравнения (1.45) справа на $\tilde{\boldsymbol{a}}$, получаем $\boldsymbol{a} = \boldsymbol{G}\boldsymbol{b}$ и с учетом (1.47)

$$\boldsymbol{G}\boldsymbol{G}^{-1} = \boldsymbol{I}, \tag{1.48}$$

т.е. матрицы $\boldsymbol{G}$ и $\boldsymbol{G}^{-1}$ являются взаимно обратными.

Обратные метрические матрицы для некоторых сингоний имеют вид:

$$\boldsymbol{G}^{-1}{}_{\text{куб}} = \begin{pmatrix} 1/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/a^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/a^2 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{G}^{-1}{}_{\text{ромбич}} = \begin{pmatrix} 1/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^2 \end{pmatrix}, \tag{1.49}$$

$$\boldsymbol{G}^{-1}{}_{\text{гекс}} = \begin{pmatrix} \frac{4}{3a^2} & \frac{2}{3a^2} & 0 \\ \frac{2}{3a^2} & \frac{4}{3a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{G}^{-1}{}_{\text{тетраг}} = \begin{pmatrix} 1/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/a^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^2 \end{pmatrix}.$$

Базисные векторы прямой и обратной решеток можно представить в виде матриц $\boldsymbol{A}$ и $\boldsymbol{B}$, причем, если базисные векторы $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ прямой решетки в $\boldsymbol{A}$ представлены строками, а базисные векторы $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$ обратной решетки – столбцами в $\boldsymbol{B}$, то (1.33) можно записать как $\boldsymbol{AB} = \boldsymbol{I}$, или

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{11} & b_{21} & b_{31} \\ b_{12} & b_{22} & b_{32} \\ b_{13} & b_{23} & b_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{1.50}$$

Если матрица $\boldsymbol{A}$ состоит из базисных векторов ГЦК решетки в прямом пространстве, то $\boldsymbol{A}^{-1}$ – соответствует базисным векторам ОЦК решетки в обратном пространстве:

$$\begin{pmatrix} \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & 0 \\ 0 & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & 0 & \frac{a}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{a} & -\frac{1}{a} & \frac{1}{a} \\ \frac{1}{a} & \frac{1}{a} & -\frac{1}{a} \\ -\frac{1}{a} & \frac{1}{a} & \frac{1}{a} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{1.51}$$

Причем, если ГЦК решетка в прямом пространстве построена на векторах длиной a и объемом a^3, то в обратном пространстве ей соответствует ОЦК решетка, построенная на векторах длиной $2/a$ и объемом $8/a^3$.

Вектор обратной решетки. Произвольный узел обратной решетки определяется *вектором обратной решетки* $\boldsymbol{H}_{HKL}$

$$\boldsymbol{H}_{HKL} = H\boldsymbol{b}_1 + K\boldsymbol{b}_2 + L\boldsymbol{b}_3,$$

где H, K, L – целые числа с общим множителем q, т.е. $H = qh$, $K = qk$, $L = ql$.

Свойства вектора обратной решетки. Пусть вектор

$$\boldsymbol{R}_{mnp} = m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b} + p\boldsymbol{c}$$

находится в плоскости (hkl), проходящей через узел [[000]] (для такой плоскости $q = 0$), и уравнение плоскости имеет вид

$$hm + kn + lp = 0. \qquad (1.52)$$

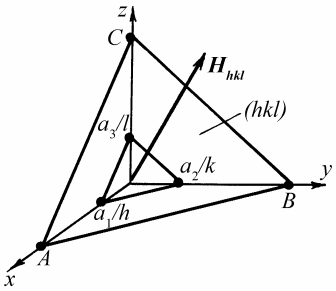


Рис. 1.34. Вектор обратной решетки

Поскольку это соотношение выполняется для любого вектора $\boldsymbol{R}_{mnp}$, лежащего в плоскости (hkl), то вектор $\boldsymbol{H}_{hkl}$ перпендикулярен плоскости (hkl) (рис. 1.34).

Соотношение (1.52) можно рассматривать как *условие зональности* (*соотношение Вейсса*), т.е. принадлежности плоскости (hkl) зоне плоскостей с осью $[mnp]$, заданной направлением $\boldsymbol{R}_{mnp}$.

Плоскость (hkl), ближайшая к нулевому узлу, отсекает на оси OX отрезок $\boldsymbol{a}_1/h$, поэтому проекция $\boldsymbol{a}_1/h$ на единичный вектор $\dfrac{\boldsymbol{H}_{hkl}}{|\boldsymbol{H}_{hkl}|}$ равна *межплоскостному расстоянию* d_{hkl}, т.е. расстоянию между соседними плоскостями семейства (hkl),

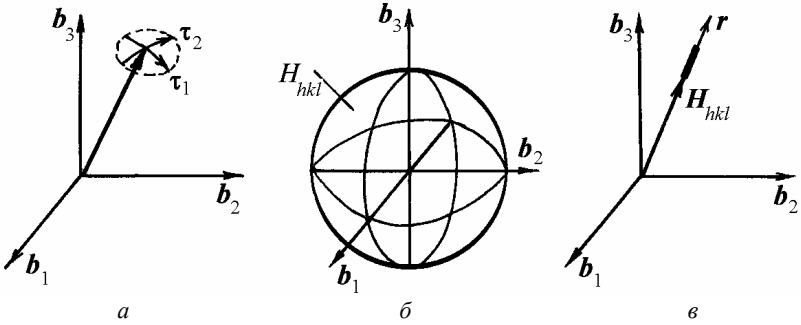
$$d_{hkl} = \frac{\boldsymbol{a}_1}{h}\frac{\boldsymbol{H}_{hkl}}{|\boldsymbol{H}_{hkl}|} = \frac{\boldsymbol{a}_1}{h}\frac{h\boldsymbol{b}_1 + k\boldsymbol{b}_2 + l\boldsymbol{b}_3}{|\boldsymbol{H}_{hkl}|} = \frac{1}{|\boldsymbol{H}_{hkl}|}. \qquad (1.53)$$

Таким образом, вектор обратной решетки $\boldsymbol{H}_{hkl}$ по направлению совпадает с нормалью к плоскости (hkl), а по модулю равен обратному значению межплоскостного расстояния d_{hkl}.

В дифракционных методах исследования, в частности в методе Лауэ, гномостереографические проекции плоскостей называют *точками первого рода*, а стереографические проекции направлений − *точками второго рода*. В кубических кристаллах все точки пер-

вого и второго рода совпадают, в тетрагональных кристаллах точки первого рода {*hk*0} и {001} совпадают с точками второго рода <*hk*0> и <001> соответственно. В гексагональных кристаллах точки первого рода в четырех индексном обозначении {*hki*0} и {0001} совпадают с точками второго рода <*hki*0> и <0001>, а в трех индексном обозначении {*hk*0} и <*hk*0> не совпадают, тогда как {001} и <001> совпадают.

В физической кристаллографии рассматривают вектор обратной решетки не только для идеального монокристалла, но и для мозаичного монокристалла. В этом случае узел обратной решетки будет выглядеть не в виде точки, где заканчивается вектор обратной решетки, а в виде некоторой области, размытой по поверхности сферы радиуса $H_{hkl} = \left|\boldsymbol{H}_{hkl}\right|$ (рис. 1.35,*а*), т.е. вектор обратной решетки размывается в тангенциальных направлениях $\boldsymbol{\tau}_1$ и $\boldsymbol{\tau}_2$.



а *б* *в*

Рис. 1.35. Узлы обратной решетки мозаичного монокристалла (*а*), поликристалла (*б*), монокристалла в поле неоднородных упругих деформаций (*в*)

При рассмотрении идеального поликристалла, состоящего из случайно разориентированных монокристаллов, узел обратной решетки будет изображаться сферой радиуса $R = \left|\boldsymbol{H}_{hkl}\right|$ (рис. 1.35,*б*).

Если монокристалл находится в поле неоднородных упругих деформаций, то межплоскостное расстояние d_{hkl} изменяется, и узел обратной решетки размывается в радиальном направлении $\boldsymbol{r}$ (рис. 1.35,*в*). Множество узлов прямой или обратной решеток можно задать решеточной функцией (функцией Дирака), в каждом узле которой находится δ-функция:

$$Ш(\boldsymbol{r}) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_{mnp}), \qquad (1.54)$$

$$Ш(\boldsymbol{h}) = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \delta(\boldsymbol{h} - \boldsymbol{H}_{hkl}), \qquad (1.55)$$

где $\boldsymbol{r}$ и $\boldsymbol{h}$ – текущие векторы в прямом и обратном пространствах соответственно.

Функции Ш($\boldsymbol{r}$) и Ш($\boldsymbol{h}$) связаны взаимным преобразованием Фурье, поэтому обратное пространство называют *фурье-пространством.* Так, при рассмотрении дифракции рентгеновских лучей на кристаллах в прямом пространстве задается электронная плотность $\rho(\boldsymbol{r})$, а в обратном – амплитуда рассеянного рентгеновского излучения $A(\boldsymbol{h})$. По этой причине обратное пространство называют *дифракционным пространством.*

1.2.5. Матрица ортогонального преобразования

Для описания поворотных элементов симметрии используются матрицы ортогонального преобразования, которые сохраняют длины векторов и углы между ними. Для матрицы ортогонального преобразования $\boldsymbol{A}$ выполняется соотношение

$$\sum_{i=1}^{3} a_{ik}\, a_{il} = \delta_{kl} \quad (k, l = 1, 2, 3), \qquad (1.56)$$

где a_{ij} − элементы матрицы $\boldsymbol{A}$, а $\delta_{kl} = 1$ при $k = l$ и $\delta_{kl} = 0$ при $k \neq l$. Если $\boldsymbol{A}$ − матрица ортогонального преобразования, то $\det\boldsymbol{A} = \pm 1$ и $\boldsymbol{A}^{-1} = \widetilde{\boldsymbol{A}}$. Матрица $\boldsymbol{A}$ с $\det\boldsymbol{A} = +1$ соответствует *собственному* повороту, а с $\det\boldsymbol{A} = -1$ − *несобственному* повороту.

В случае вещественной ортогональной матрицы собственные значения встречаются комплексно-сопряженными парами, по модулю равными единице, а в матрицах нечетной размерности, по крайней мере, одно собственное значение вещественно.

Таким образом, собственные значения матрицы $\boldsymbol{A}$ должны иметь вид: 1, $\exp(-i\alpha)$, $\exp(+i\alpha)$. При этом фаза α комплексного собственного значения называется *углом поворота*, а собственный вектор $\boldsymbol{u}$ с собственным значением $\lambda = 1$ называется *осью поворота*.

Угол поворота α находят из линейного инварианта матрицы поворота $\boldsymbol{A}$, т.е. из ее следа (обозначают tr$\boldsymbol{A}$ от английского слова «trace» или Sp$\boldsymbol{A}$ − от немецкого «Spur»)

$$\mathrm{tr}\boldsymbol{A} = a_{11} + a_{22} + a_{33} = 1 + \exp(-i\alpha) + \exp(+i\alpha) = 1 + 2\cos\alpha. \quad (1.57)$$

Компоненты оси поворота определяются из элементов матрицы поворота $\boldsymbol{A}$ как

$$u_1 : u_2 : u_3 = (a_{32} - a_{23}) : (a_{13} - a_{31}) : (a_{21} - a_{12}). \quad (1.58)$$

Направляющие косинусы оси вращения $\boldsymbol{u}$ определяются как

$$\begin{aligned} l_1 &= u_1(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)^{-\frac{1}{2}} \\ l_2 &= u_2(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)^{-\frac{1}{2}} \\ l_3 &= u_3(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)^{-\frac{1}{2}} \end{aligned}. \quad (1.59)$$

В общем случае матрица поворота на угол φ вокруг оси $\boldsymbol{u}$ с направляющими косинусами l_1, l_2, l_3 имеет вид

$$\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u}, \varphi) =$$

$$= \begin{pmatrix} l_1^2(1-\cos\varphi) + \cos\varphi & l_1 l_2(1-\cos\phi) - l_3\cos\varphi & l_1 l_3(1-\cos\varphi) + l_2\sin\varphi \\ l_1 l_2(1-\cos\varphi) + l_3\sin\varphi & l_2^2(1-\cos\varphi) + \cos\varphi & l_2 l_3(1-\cos\varphi) - l_1\sin\varphi \\ l_1 l_3(1-\cos\varphi) - l_2\sin\varphi & l_2 l_3(1-\cos\varphi) + l_1\sin\varphi & l_3^2(1-\cos\varphi) + \cos\varphi \end{pmatrix}. \quad (1.60)$$

Если поворот задан эйлеровскими углами φ, θ, ψ, то каждая из матриц поворота имеет простой вид в соответствующей *повернутой* системе координат (рис. 1.24). Так матрицы первого поворота на угол φ вокруг оси z − $\boldsymbol{R}_z(\varphi)$, второго поворота на угол θ вокруг оси x' − $\boldsymbol{R}_{x'}(\theta)$ и третьего поворота на угол ψ вокруг оси z' − $\boldsymbol{R}_{z'}(\psi)$ имеют вид:

$$\boldsymbol{R}_z(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad \boldsymbol{R}_{x'}(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix},$$

$$\boldsymbol{R}_{z'}(\psi) = \begin{pmatrix} \cos\psi & -\sin\psi & 0 \\ \sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Матрица поворота $\boldsymbol{R}(\varphi, \theta, \psi)$ обычно записывается в неподвижной системе координат xyz, причем если ее выражать через матри-

цы $\boldsymbol{R}_z(\varphi)$, $\boldsymbol{R}_{X'}(\theta)$ и $\boldsymbol{R}_{Z'}(\psi)$, то порядок их перемножения обратен порядку выполняемых поворотов, т.е. $\boldsymbol{R}(\varphi, \theta, \psi) = \boldsymbol{R}_Z(\varphi)\, \boldsymbol{R}_{X'}(\theta)\, \boldsymbol{R}_{Z'}(\psi)$, так что

$$\boldsymbol{R}(\varphi,\theta,\psi) = \\ = \begin{pmatrix} \cos\varphi\cos\psi - \sin\varphi\sin\psi & -\cos\varphi\sin\psi - \cos\theta\sin\varphi\cos\psi & \sin\theta\sin\varphi \\ \sin\varphi\cos\psi + \cos\theta\cos\varphi\sin\psi & -\sin\varphi\sin\psi + \cos\theta\cos\varphi\cos\psi & -\sin\theta\cos\varphi \\ \sin\theta\sin\psi & \sin\theta\cos\psi & \cos\theta \end{pmatrix}. \quad (1.61)$$

Углы φ и ψ изменяются от 0 до 2π, а угол θ − от 0 до π.

Эйлеровские углы поворота часто используются в физике твердого тела, в кристаллографии интересуются кристаллографическими индексами оси поворота и значением угла поворота.

В результате поворота, определяемого матрицей $\boldsymbol{A}$, произвольный вектор $\boldsymbol{r}$ переходит в $\boldsymbol{r'}$, что в матричном виде записывается как

$$\boldsymbol{r'} = \boldsymbol{A}\boldsymbol{r}, \quad (1.62)$$

т.е.

$$\begin{pmatrix} r'_1 \\ r'_2 \\ r'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix}, \quad (1.63)$$

где a_{ij} − элементы матрицы $\boldsymbol{A}$, (r_1, r_2, r_3) − компоненты вектора $\boldsymbol{r}$, (r'_1, r'_2, r'_3) − компоненты вектора $\boldsymbol{r'}$.

Вообще говоря, матрица $\boldsymbol{A}$, как и любая матрица ортогонального преобразования, допускает двойную интерпретацию: «активную» и «пассивную». В первом случае матрица $\boldsymbol{A}$ поворачивает вектор $\boldsymbol{r}$ на угол α вокруг оси $\boldsymbol{u}$, переводя его в $\boldsymbol{r'}$, причем оба вектора задаются в одной системе координат. Во втором случае − при пассивной интерпретации − можно считать, что матрица $\boldsymbol{A}$ поворачивает систему координат вокруг оси $\boldsymbol{u}$ на угол α в противоположном направлении, причем компоненты вектора $\boldsymbol{r}$ не изменяются (рис. 1.36).

Компоненты матрицы $\boldsymbol{A}$ легко определить, исходя из соотношения (1.63). Действительно, направление [100] с координатами (r_1, r_2, r_3) после поворота имеет координаты (r'_1, r'_2, r'_3). Таким образом, матрицу $\boldsymbol{A}$ можно представить состоящей из матриц-столбцов $\boldsymbol{a}_{*1}$, $\boldsymbol{a}_{*2}$, $\boldsymbol{a}_{*3}$, компонентами которых являются координаты векторов [100], [010], [001] после поворота.

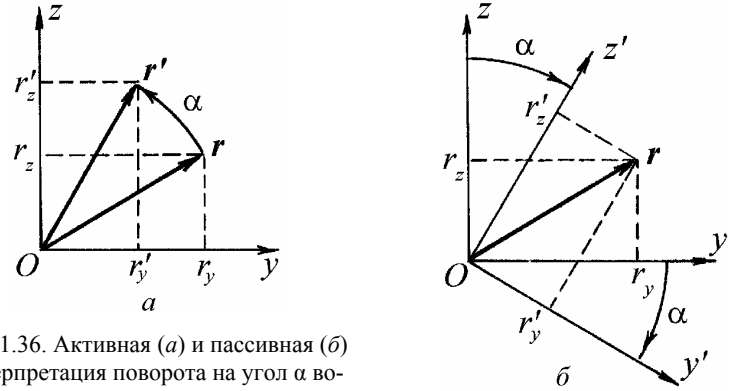


Рис. 1.36. Активная (*а*) и пассивная (*б*) интерпретация поворота на угол α вокруг оси *x*

Если матрица $\boldsymbol{A}$ задает операцию в системе координат *xyz*

$$\boldsymbol{r}_2 = \boldsymbol{A}\boldsymbol{r}_1, \qquad (1.64)$$

то в системе координат *x'y'z'* эта операция задается матрицей $\boldsymbol{A}'$

$$\boldsymbol{r}'_2 = \boldsymbol{A}'\boldsymbol{r}'_1.$$

Переход из системы координат *xyz* в систему координат *x'y'z'* осуществляется матрицей $\boldsymbol{C}$, т.е.

$$\boldsymbol{r}'_1 = \boldsymbol{C}\boldsymbol{r}_1 \text{ и } \boldsymbol{r}'_2 = \boldsymbol{C}\boldsymbol{r}_2, \qquad \boldsymbol{r}_1 = \boldsymbol{C}^{-1}\boldsymbol{r}'_1 \text{ и } \boldsymbol{r}_2 = \boldsymbol{C}^{-1}\boldsymbol{r}'_2.$$

Подставляя $\boldsymbol{r}_1$ и $\boldsymbol{r}_2$ в (1.55), получим $\boldsymbol{C}^{-1}\boldsymbol{r}'_2 = \boldsymbol{A}\boldsymbol{C}^{-1}\boldsymbol{r}'_1$ или, умножая слева и справа на $\boldsymbol{C}$, имеем $\boldsymbol{r}'_2 = \boldsymbol{C}\boldsymbol{A}\boldsymbol{C}^{-1}\ \boldsymbol{r}'_1$. Матрица $\boldsymbol{C}\boldsymbol{A}\boldsymbol{C}^{-1} = \boldsymbol{A}'$ осуществляет в системе координат *x'y'z'* такую же операцию, как и $\boldsymbol{A}$ в системе *xyz*. Матрицы $\boldsymbol{A}$ и $\boldsymbol{A}'$, связанные соотношением

$$\boldsymbol{A}' = \boldsymbol{C}\boldsymbol{A}\boldsymbol{C}^{-1} \qquad (1.65)$$

или, если $\boldsymbol{D} = \boldsymbol{C}^{-1}$, $\boldsymbol{A}' = \boldsymbol{D}^{-1}\boldsymbol{A}\boldsymbol{D}$, называют *матрицами подобия*. У матриц подобия равны все инварианты, в том числе и линейный инвариант (след матрицы), т.е.

$$\mathrm{tr}\boldsymbol{A} = \mathrm{tr}\boldsymbol{A}' = 1 + 2\cos\alpha. \qquad (1.66)$$

1.2.6. Преобразование индексов направлений и плоскостей при изменении системы координат

Произвольное направление [*mnp*] задается вектором $\boldsymbol{R}_{mnp} = m\boldsymbol{a}_1 + n\boldsymbol{a}_2 + p\boldsymbol{a}_3$ или вектором $\boldsymbol{R}_{m_1m_2m_3} = m_1\boldsymbol{a}_1 + m_2\boldsymbol{a}_2 + m_3\boldsymbol{a}_3$. В матричном виде $\boldsymbol{R}_{m_1m_2m_3} \rightarrow \boldsymbol{R}_m$:

$$\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{m}} = \left(\boldsymbol{a}_1\ \boldsymbol{a}_2\ \boldsymbol{a}_3\right)\begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{pmatrix} = \widetilde{\boldsymbol{a}}\boldsymbol{m}\,, \qquad (1.67)$$

где $\widetilde{\boldsymbol{a}}$ – матрица-строка из базисных векторов, а $\boldsymbol{m}$ – матрица-столбец из компонентов вектора.

При переходе из системы координат *xyz* к системе *x'y'z'* базисные векторы преобразуются как

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{a}'_1 \\ \boldsymbol{a}'_2 \\ \boldsymbol{a}'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11}a_1 & A_{12}a_1 & A_{13}a_1 \\ A_{21}a_2 & A_{22}a_2 & A_{23}a_2 \\ A_{31}a_3 & A_{32}a_3 & A_{33}a_3 \end{pmatrix}, \text{ т.е. } \boldsymbol{a}' = \boldsymbol{A}\boldsymbol{a}$$

или

$$\widetilde{\boldsymbol{a}}' = \widetilde{\boldsymbol{a}}\widetilde{\boldsymbol{A}}\,. \qquad (1.68)$$

Вектор $\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{m}}$ в новой системе координат переходит в $\boldsymbol{R}_{\boldsymbol{m}'} = \widetilde{\boldsymbol{a}}'\boldsymbol{m}' = \boldsymbol{R}_{\boldsymbol{m}}$ и с учетом (1.68)

$$\widetilde{\boldsymbol{a}}\widetilde{\boldsymbol{A}}\boldsymbol{m}' = \widetilde{\boldsymbol{a}}\boldsymbol{m}\,, \qquad (1.69)$$

откуда $\widetilde{\boldsymbol{A}}\boldsymbol{m}' = \boldsymbol{m}$ и

$$\boldsymbol{m}' = \widetilde{\boldsymbol{A}}^{-1}\boldsymbol{m}. \qquad (1.70)$$

Таким образом, при изменении системы координат базисные векторы преобразуются как *ковариантные векторы* с помощью матрицы $\widetilde{\boldsymbol{A}}$ (1.68), а компоненты вектора $\boldsymbol{R}$ преобразуются как *контравариантные векторы* с помощью матрицы $\widetilde{\boldsymbol{A}}^{-1}$. Иногда матрицу $\widetilde{\boldsymbol{A}}^{-1}$ называют матрицей *контраградиентного* преобразования.

Скалярное произведение между векторами $\boldsymbol{R}_{m_1m_2m_3}$ и $\boldsymbol{H}_{hkl}$ равно $\boldsymbol{R}_{m_1m_2m_3}\boldsymbol{H}_{hkl} = m_1h + m_2k + m_3l$ или в матричной записи

$$\left(h\ k\ l\right)\begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{pmatrix} = \widetilde{\boldsymbol{h}}\boldsymbol{m}\,.$$

При изменении системы координат скалярное произведение сохраняется $\widetilde{\boldsymbol{h}}\boldsymbol{m} = \widetilde{\boldsymbol{h}}'\boldsymbol{m}'$ и с учетом (1.70) $\widetilde{\boldsymbol{h}}\boldsymbol{m} = \widetilde{\boldsymbol{h}}'\,\widetilde{\boldsymbol{A}}^{-1}\boldsymbol{m}$ и $\widetilde{\boldsymbol{h}} = \widetilde{\boldsymbol{h}}'\,\widetilde{\boldsymbol{A}}^{-1}$, откуда

$$\tilde{\boldsymbol{h}}' = \tilde{\boldsymbol{h}}\ \tilde{\boldsymbol{A}}. \qquad (1.71)$$

Следовательно, при изменении системы координат компоненты вектора обратной решетки и базисные векторы преобразуются, как *ковариантные векторы* с помощью матрицы $\tilde{\boldsymbol{A}}$.

1.2.7. Основные формулы структурной кристаллографии

Период идентичности. Период идентичности $I_{[mnp]}$ вдоль данного направления [*mnp*] – расстояние между ближайшими узлами вдоль данной прямой – равен абсолютной величине вектора $\boldsymbol{R}_{mnp}$. Длину вектора проще вычислить через скалярное произведение $I_{[mnp]} = (\boldsymbol{R}_{mnp}\,\boldsymbol{R}_{mnp})^{1/2}$, записанное в матричном виде.

Переходя от $\boldsymbol{R}_{mnp}$ к $\boldsymbol{R}_{m_1m_2m_3}$ и учитывая соотношения (1.67) и (1.71), запишем $\boldsymbol{R}_{m_1m_2m_3}$ в прямом и обратном базисах как

$$\boldsymbol{R}_{m_1m_2m_3} = (\boldsymbol{a}_1\ \boldsymbol{a}_2\ \boldsymbol{a}_3)\begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{pmatrix} = \tilde{\boldsymbol{a}}\boldsymbol{m} = (\boldsymbol{b}_1\ \boldsymbol{b}_2\ \boldsymbol{b}_3)\begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{pmatrix} = \tilde{\boldsymbol{b}}\boldsymbol{h} \qquad (1.72)$$

и $\tilde{\boldsymbol{a}}\boldsymbol{m} = \tilde{\boldsymbol{b}}\boldsymbol{h}$. Умножая слева левую и правую часть последнего соотношения на $\boldsymbol{a}$, получим $\boldsymbol{a}\tilde{\boldsymbol{a}}\boldsymbol{m} = \boldsymbol{a}\tilde{\boldsymbol{b}}\boldsymbol{h}$ и, поскольку $\boldsymbol{a}\tilde{\boldsymbol{a}} = \boldsymbol{G}$, $\boldsymbol{a}\tilde{\boldsymbol{b}} = \boldsymbol{I}$, то

$$\boldsymbol{G}\boldsymbol{m} = \boldsymbol{h}. \qquad (1.73)$$

Аналогично, умножая на $\boldsymbol{b}$ соотношение $\tilde{\boldsymbol{a}}\boldsymbol{m} = \tilde{\boldsymbol{b}}\boldsymbol{h}$, получим

$$\boldsymbol{m} = \boldsymbol{G}^{-1}\boldsymbol{h}. \qquad (1.74)$$

Соотношение (1.73) показывает, что использование метрической матрицы $\boldsymbol{G}$ позволяет при известных компонентах $\boldsymbol{m}$ вектора $\boldsymbol{R}_{m_1m_2m_3}$ в прямом пространстве найти его компоненты $\boldsymbol{h}$ в обратном пространстве. Матрица $\boldsymbol{G}^{-1}$ аналогично переводит компоненты из обратного пространства в прямое пространство. (1.74).

Теперь выражение для периода идентичности имеет вид

$$I_{m_1m_2m_3} = \sqrt{\tilde{\boldsymbol{m}}\boldsymbol{G}\boldsymbol{m}}\,. \qquad (1.75)$$

Квадратичная форма. Длина вектора обратной решетки $|\boldsymbol{H}_{hkl}|$ может быть представлена аналогично как

$$\left|\boldsymbol{H}_{hkl}\right| = \sqrt{\widetilde{\boldsymbol{h}}\boldsymbol{G}^{-1}\boldsymbol{h}}\,. \tag{1.76}$$

Выражение $\dfrac{1}{d_{hkl}^2} = \left|\boldsymbol{H}_{hkl}\right|^2 = \widetilde{\boldsymbol{h}}\boldsymbol{G}^{-1}\boldsymbol{h}$, которое является функцией параметров решетки a, b, c, α, β, γ, называют *квадратичной формой* соответствующей сингонии.

Квадратичные формы для некоторых сингоний имеют вид:

для кубической сингонии

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}\,, \tag{1.77}$$

для ромбической сингонии

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\,, \tag{1.78}$$

для гексагональной сингонии

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4\left(h^2 + hk + k^2\right)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}\,. \tag{1.79}$$

Угол между направлениями. Угол φ между направлениями $\left[m_1^{(1)}\, m_2^{(1)}\, m_3^{(1)}\right]$ и $\left[m_1^{(2)}\, m_2^{(2)}\, m_3^{(2)}\right]$ определяют из соотношения

$$\cos\varphi = \frac{\widetilde{\boldsymbol{m}}^{(2)}\boldsymbol{G}\boldsymbol{m}^{(1)}}{\sqrt{\widetilde{\boldsymbol{m}}^{(1)}\boldsymbol{G}\boldsymbol{m}^{(1)}}\sqrt{\widetilde{\boldsymbol{m}}^{(2)}\boldsymbol{G}\boldsymbol{m}^{(2)}}}\,, \tag{1.80}$$

где $\widetilde{\boldsymbol{m}}^{(1)}$, $\widetilde{\boldsymbol{m}}^{(2)}$ – матрицы-строки; $\boldsymbol{m}^{(1)}$, $\boldsymbol{m}^{(2)}$ – матрицы-столбцы.

Угол между плоскостями. Угол φ между плоскостями $\left(h_1^{(1)}\, h_2^{(1)}\, h_3^{(1)}\right)$ и $\left(h_1^{(2)}\, h_2^{(2)}\, h_3^{(2)}\right)$ равен углу между нормалями к этим плоскостям:

$$\cos\varphi = \frac{\widetilde{\boldsymbol{h}}^{(2)}\boldsymbol{G}^{-1}\boldsymbol{h}^{(1)}}{\sqrt{\widetilde{\boldsymbol{h}}^{(1)}\boldsymbol{G}^{-1}\boldsymbol{h}^{(1)}}\sqrt{\widetilde{\boldsymbol{h}}^{(2)}\boldsymbol{G}^{-1}\boldsymbol{h}^{(2)}}}\,. \tag{1.81}$$

Угол между плоскостью и направлением. Угол между плоскостью $\left(h_1\, h_2\, h_3\right)$ и направлением $\left[m_1\, m_2\, m_3\right]$ определяют через угол φ между этим направлением и нормалью к плоскости:

$$\cos\varphi = \frac{\widetilde{\boldsymbol{h}}\boldsymbol{m}}{\sqrt{\widetilde{\boldsymbol{h}}\boldsymbol{G}^{-1}\boldsymbol{h}}\sqrt{\widetilde{\boldsymbol{m}}\boldsymbol{G}\boldsymbol{m}}}\,. \tag{1.82}$$

Объем элементарной ячейки. Объем элементарной ячейки, построенной на базисных векторах прямой решетки $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$, выражается смешанным произведением

$$V = \boldsymbol{a}_1[\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3], \tag{1.83}$$

или с использованием метрической матрицы прямой решетки

$$V = \sqrt{\det \boldsymbol{G}}\ . \tag{1.84}$$

Для обратной решетки, построенной на базисных векторах $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$, объем элементарной ячейки определяется аналогичными выражениями

$$V^* = \boldsymbol{b}_1[\boldsymbol{b}_2 \times \boldsymbol{b}_3] = \sqrt{\det \boldsymbol{G}^{-1}}\ . \tag{1.85}$$

1.2.8. Области Вороного, ячейки Вигнера−Зейтца, зоны Бриллюэна

Можно дать другой способ выбора элементарной ячейки. Соединим нулевой узел пространственной решетки с ближайшими узлами при помощи прямых и проведем через середины этих прямых плоскости, к ним перпендикулярные. Получим ячейку, при помощи параллельного переноса которой заполняется все пространство.

Эта ячейка примитивная, так как содержит всего один узел. Область, определенная таким образом, называется в кристаллографии *областью Вороного*, а в физике твердого тела *ячейкой Вигнера–Зейтца*.

В ГЦК решетке ближайшие узлы расположены вдоль направлений <110>, поэтому ячейка Вигнера–Зейтца огранена плоскостями {110}. Поскольку множитель повторяемости для {110} равен 12, то ячейка Вигнера–Зейтца для ГЦК решетки образована двенадцатью гранями {110}, имеющими форму ромба. Таким образом, ячейка Вигнера–Зейтца для ГЦК решетки является правильным ромбическим додекаэдром (рис. 1.37,*а*).

В случае ОЦК решетки ячейка Вигнера−Зейтца огранена плоскостями {111} (правильные шестиугольники) и {100} (квадраты). Множители повторяемости для {111} и {100} равны соответственно 8 и 6, и ячейка Вигнера−Зейтца изображается многогранником с 14 гранями (рис. 1.37,*б*).

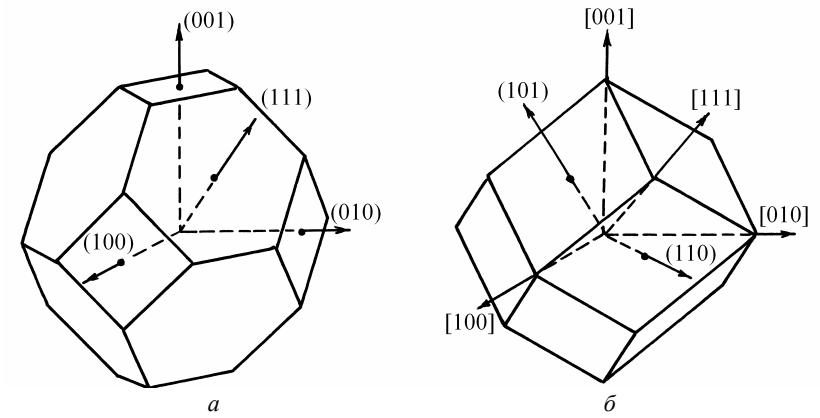


Рис. 1.37. Ячейки Вигнера–Зейтца для ГЦК (*а*) и ОЦК кристаллов (*б*)

В физике твердого тела фундаментальное значение имеет ячейка Вигнера−Зейтца, построенная для обратной решетки. Эта ячейка называется *зоной Бриллюэна*. Как известно, ГЦК и ОЦК решетки являются взаимно обратными и, следовательно, зона Бриллюэна для ГЦК решетки изображается многогранником с 14 гранями, а зона Бриллюэна для ОЦК решетки − правильным ромбическим додекаэдром.

1.3. Симметрия кристаллов

Симметрия кристаллического пространства определяется заданием всех преобразований, которые сохраняют расстояния между любыми точками пространства и приводят к совмещению пространства с самим собой. Элементы симметрии делят на закрытые и открытые. *Открытые элементы симметрии* содержат трансляции и поэтому описывают симметрию бесконечного пространства. *Закрытые элементы симметрии* оставляют одну точку неподвижной и после конечного числа операций возвращают кристаллическое пространство в исходное положение. Закрытые элементы симметрии задаются матрицами ортогонального преобразования $\boldsymbol{R}$ с $\det\boldsymbol{R} = \pm 1$. Они могут быть сведены к поворотным осям симметрии (*чистое* или *собственное вращение* с $\det\boldsymbol{R} = +1$) и к инверси-

онным осям (*вращение с отражением в точке*, лежащей на оси, или *несобственное вращение* с $\det\boldsymbol{R} = -1$).

1.3.1. Поворотные оси симметрии

Осью симметрии называют прямую, при повороте вокруг которой на некоторый угол α_n гомологические (эквивалентные) точки кристаллического пространства совмещаются. Угол поворота α_n равен $360^o/n$, где n − целое число. Значит, через n поворотов в одном направлении на угол α_n кристаллическое пространство возвращается в исходное положение. Наименьший угол поворота α_n для данной оси симметрии называют *элементарным углом* оси симметрии, а n − *порядком* оси поворота. В кристаллографической системе координат при повороте вокруг оси симметрии произвольный вектор $\boldsymbol{x}$, задающий узел пространственной решетки, переходит в вектор $\boldsymbol{x}'$:

$$\boldsymbol{x}' = \boldsymbol{R}\boldsymbol{x},$$

где $\boldsymbol{R}$ − матрица вращения, а $\boldsymbol{x}$ и $\boldsymbol{x}'$ − векторы-столбцы.

Координатами векторов $\boldsymbol{x}$ и $\boldsymbol{x}'$, определяющих узлы пространственной решетки в кристаллографической системе координат, являются целые числа, поэтому компонентами матрицы $\boldsymbol{R}$ и, следовательно, ее следа $\mathrm{tr}\boldsymbol{R}$ также являются целочисленные величины, т.е. $\mathrm{tr}\boldsymbol{R} = N$, где N − целое число.

В ортогональной системе координат преобразование $\boldsymbol{R}$ будет описываться матрицей подобия $\boldsymbol{R}' = \boldsymbol{C}\boldsymbol{R}\boldsymbol{C}^{-1}$, где $\boldsymbol{C}$ − матрица перехода от кристаллографической системы координат к ортогональной системе. Если ортогональную систему координат выбрать таким образом, чтобы ось симметрии совпала с осью x, то поворот вокруг этой оси будет описываться матрицей $\boldsymbol{R}'$ вида

$$\boldsymbol{R}' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha & -\sin\alpha \\ 0 & \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} \qquad (1.86)$$

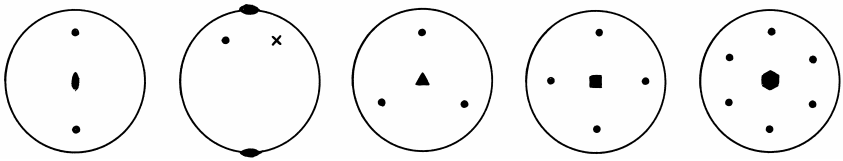
След этой матрицы $\mathrm{tr}\boldsymbol{R}' = \mathrm{tr}\boldsymbol{R} = N = 1 + 2\cos\alpha$; N может принимать значения 0, ±1, +2, +3. Отсюда следует, что возможны лишь повороты на угол α, равный 0, 60, 90, 120 и 180° (табл. 1.2). Таким

образом, в кристаллическом пространстве возможны оси симметрии первого, шестого, четвертого, третьего и второго порядков.

Таблица 1.2

Расчет поворотных осей симметрии

След матрицы поворота tr***R***	cosα	α, *град*.	Порядок поворотной оси *n*
−1	−1	180	2
0	−1/2	120	3
+1	0	90	4
+2	1/2	60	6
+3	1	0, 360	1



а *б* *в* *г* *д*

Рис. 1.38. Изображение поворотных осей на стереографической проекции: *а* − ось *2*-го порядка перпендикулярна плоскости проекции; *б* − ось *2*-го порядка параллельна плоскости проекции; *в*, *г*, *д* − оси *3*-го, *4*-го и *6*-го порядка соответственно перпендикулярны плоскости проекции

Отсутствие осей пятого порядка в трехмерном или 3*D*-пространстве связано, как следует из предыдущих рассуждений, с наличием в кристаллическом пространстве трансляционной симметрии. Оси пятого порядка появляются в 4*D*-пространстве.

Изображение операций, отвечающих поворотным осям симметрии *2*, *3*, *4*, *6* порядков показано на рис. 1.38.

В кристаллах с ГЦК решеткой осями второго порядка являются направления <110>, осями третьего порядка − <111>, осями четвертого порядка <100> (рис. 1.39).

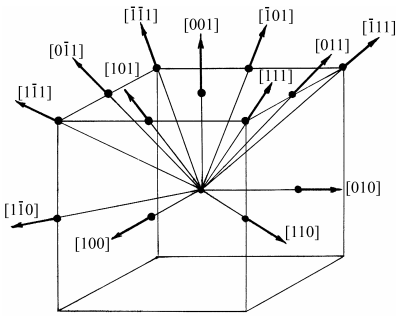


Рис. 1.39. Основные оси симметрии в кубической сингонии

Матрицы поворотных элементов симметрии. Компоненты матрицы поворотного элемента симметрии можно получить с использованием стандартной стереографической проекции. Если оси системы координат *xyz* совпадают с направлениями [100], [010] и [001], то, как было показано, компонентами матрицы поворота будут индексы направлений <100> после поворота.

При повороте вокруг оси [100] на 90° против часовой стрелки, как показано на рис. 1.40, направление [100] остается на месте, а направления [010] и [001], перемещаясь по основному кругу проекции, переходят в [001] и $[0\bar{1}0]$ соответственно.

Таким образом, компонентами матриц-столбцов $\boldsymbol{C}_4^{[100]}$ будут (100), (001) и $(0\bar{1}0)$, и матрица $\boldsymbol{C}_4^{[100]}$ будет иметь вид

$$\boldsymbol{C}_4^{[100]} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

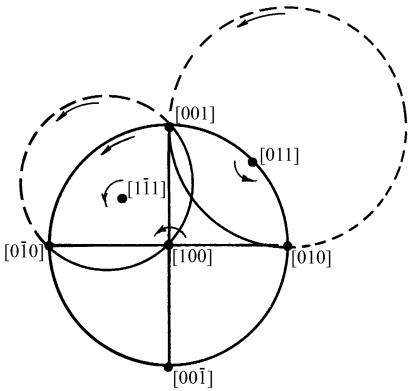


Рис. 1.40. Траектории движения при поворотах вокруг [100], [1 $\bar{1}$ 1], [011] в кубической сингонии

Действительно $\boldsymbol{C}_4^{[100]}$ – матрица ортогонального преобразования с $\det \boldsymbol{C}_4^{[100]} = +1$ описывает поворот на 90°, так как $\mathrm{tr}\,\boldsymbol{C}_4^{[100]} = +1$, вокруг [100], поскольку для $\lambda = 1$ собственным вектором матрицы $\boldsymbol{C}_4^{[100]}$ является [100].

Точно так же при повороте вокруг $[1\bar{1}1]$ на 120° против часовой стрелки направление [100] переходит в [001], $[0\bar{1}0]$ – в [100], т.е. [010]→$[\bar{1}00]$, а [001]→$[0\bar{1}0]$. Соответствующая матрица имеет вид

$$\boldsymbol{C}_3^{[1\bar{1}1]} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Матрица $\boldsymbol{C}_3^{[1\bar{1}1]}$ ортогонального преобразования с $\det \boldsymbol{C}_3^{[1\bar{1}1]} = +1$ описывает поворот на 120°, так как $\mathrm{tr}\, \boldsymbol{C}_3^{[1\bar{1}1]} = 0$, а собственным вектором матрицы $\boldsymbol{C}_3^{[1\bar{1}1]}$ является $[1\,\bar{1}\,1]$.

При повороте вокруг [011] на 180° направление [100], будучи перпендикулярным к [011], переходит в противоположное $[\bar{1}\,00]$, а [010] →[001] и [001] →[010], и матрица имеет вид

$$\boldsymbol{C}_2^{[011]} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

1.3.2. Инверсионные оси

Кроме чистых вращений возможны также сочетания поворотных осей с отражением в лежащей на них точке. Подобные элементы симметрии называют *инверсионными осями*. Так как число поворотных осей ограничено (*1*, *2*, *3*, *4*, *6*), то инверсионные оси имеют тот же порядок и обозначаются $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$. Если отражение происходит в точке, совпадающей с началом координат (*центр инверсии*), то матрица, описывающая это отражение, имеет вид

$$\boldsymbol{i} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \qquad (1.87)$$

Умножая эту матрицу на матрицу поворота, например, вокруг оси *ox* (см. матрицу (1.86)), получаем матрицу несобственного (инверсионного) поворота

$$\boldsymbol{Ri} = \boldsymbol{iR} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -\cos\alpha & \sin\alpha \\ 0 & -\sin\alpha & -\cos\alpha \end{pmatrix}. \qquad (1.88)$$

Определитель этой матрицы $\det\boldsymbol{Ri} = -1$, а след матрицы инверсионного преобразования равен

$$\mathrm{tr}\boldsymbol{Ri} = -1 - 2\cos\alpha. \qquad (1.89)$$

Инверсионной оси $\bar{1}$ отвечает α = 0, эта ось эквивалентна центру инверсии. Для инверсионной оси второго порядка вдоль [100] соответствующая матрица, описывающая эту операцию, имеет вид

$$\boldsymbol{C}_2^{[100]}\boldsymbol{i} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \boldsymbol{m}. \qquad (1.90)$$

Очевидно, что при этой операции любая точка зеркально отображается относительно плоскости *yz*. Таким образом, инверсионная ось $\bar{2}$ эквивалентна *плоскости зеркального отражения* или *плоскости симметрии*, обозначаемой буквой *m* (от слова «mirror» − зеркало), расположенной перпендикулярно к этой оси.

Нетрудно убедиться, что ось $\bar{3}$ (α = 120°) эквивалентна осям *3* и $\bar{1}$. Ось $\bar{6}$ эквивалентна осям *3* и $\bar{2}$. Ось $\bar{4}$ является независимой, содержащей поворотную ось второго порядка *2*.

Среди инверсионных осей независимыми являются $\bar{1}, \bar{2}, \bar{4}$, а оси $\bar{3}$ и $\bar{6}$ составными: $\bar{3} = 3 + \bar{1}$ и $\bar{6} = 3 + \bar{2}$.

Изображение на стереографической проекции операций, отвечающих инверсионным осям, показано на рис. 1.41.

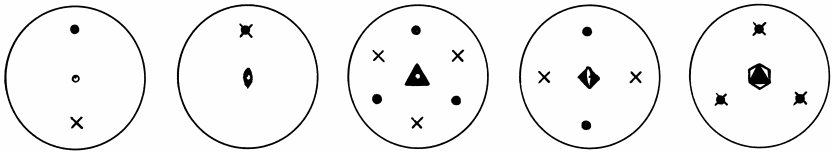


Рис. 1.41. Изображение инверсионных осей на стереографической проекции: *а* – $\bar{1}$; *б* – $\bar{2}$; *в* – $\bar{3}$; *г* – $\bar{4}$; *д* – $\bar{6}$

1.3.3. Зеркально-поворотные оси

Инверсионные оси являются комбинацией центра инверсии и поворотных осей, но несобственное вращение может быть получено также комбинацией плоскости симметрии и поворотных осей,

что соответствует зеркально-поворотным осям $\tilde{1}, \tilde{2}, \tilde{3}, \tilde{4}, \tilde{6}$. Нетрудно показать, что $\tilde{1} = \bar{2}$, $\tilde{2} = \bar{1}$, $\tilde{3} = \bar{6}$, $\tilde{4} = \bar{4}$, $\tilde{6} = \bar{3}$.

Матрица, соответствующая зеркально-поворотной оси вдоль оси *x*, имеет вид

$$\boldsymbol{Rm} = \boldsymbol{mR} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha & -\sin\alpha \\ 0 & \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix}.$$

Определитель этой матрицы $\det\boldsymbol{Rm} = -1$, а след матрицы зеркально-поворотного преобразования равен

$$\mathrm{tr}\boldsymbol{Rm} = -1 + 2\cos\alpha. \qquad (1.91)$$

Важной характеристикой направлений в кристаллах является понятие *полярности*. Вдоль любой прямой можно двигаться в противоположные стороны. Если эти два направления равноценны, то прямая неполярна и преобразуется в себя какой-либо операцией, меняющей местами (совмещающей) ее противоположные «концы», например, плоскостью симметрии, перпендикулярной этой прямой или лежащей на ней центром симметрии. Так как оси симметрии являются прямыми, они могут быть полярными или неполярными. Так, инверсионные оси всегда неполярны, поворотные оси полярны, если они не пересекаются с элементами симметрии $\bar{1}$, *m*, *2*. Полярности направлений в кристаллах соответствует полярность физических свойств.

1.3.4. Элементы теории групп

Рассмотрение комбинаций закрытых элементов симметрии полезно проводить с использованием теории групп.

Абстрактная *группа G* есть множество объектов $\{g_1, g_2, \ldots\}$, называемых *элементами группы*, которые должны удовлетворять четырем постулатам:

1) на группе задана операция, называемая *умножением*, когда любым элементам группы g_i и g_j ставится в соответствие третий элемент группы g_k, называемый произведением:

$$g_i g_j = g_k; \qquad (1.92)$$

2) при умножении выполняется *ассоциативный* закон:

$$g_i(g_jg_l) = (g_ig_j)g_l; \tag{1.93}$$

3) существует один и только один элемент e, называемый *единичным* элементом, такой, что для любого элемента группы

$$eg_i = g_ie = g_i; \tag{1.94}$$

4) для любого элемента g_i существует *обратный* элемент g_i^{-1}, такой, что

$$g_ig_i^{-1} = e. \tag{1.95}$$

Из рассмотрения групповых постулатов следует, что групповое умножение не обязательно связано с арифметическим или алгебраическим умножением.

При умножении не всегда выполняется *коммутативный закон* умножения, т.е. произведение g_ig_j (операция g_j с последующей операцией g_i) не обязательно равно произведению g_jg_i (операция g_i с последующей операцией g_j); группа, в которой выполняется коммутативный закон умножения $g_ig_j = g_jg_i$, называется *абелевой*.

Число элементов n в группе называется *порядком группы*. Порядок группы может быть конечным или бесконечным. Если в группе порядка n можно найти m элементов, также удовлетворяющих групповым постулатам, то эти элементы образуют *подгруппу* исходной группы. Любая подгруппа содержит единичный элемент. Порядок подгруппы m является делителем порядка группы n (*теорема Лагранжа*). Следовательно, группа, порядок которой является простым числом, не имеет подгрупп, кроме *тривиальных* (E и самой группы).

Если r − наименьшее целое число, для которого $g^r = e$, то r называют *порядком* элемента g, а r элементов g, g^2, …, g^{r-1}, $g^r = e$ образуют *период* g. Период любого элемента конечной группы есть или сама группа, которая в этом случае называется *циклической*, или подгруппа циклической группы, содержащей этот элемент. В циклической группе все элементы исчерпываются степенями одного, называемого *генератором* группы. Если группа не является циклической, то в ней можно выделить несколько элементов − генераторов группы, степени и произведения которых дают все элементы группы.

Рассмотрим несколько примеров групп.

1. Множество целых чисел, которое включает в себя числа положительные, отрицательные и нуль. Групповое действие − сложение, единичный элемент − нуль, обратным элементом для числа n является противоположное число $-n$, порядок группы − бесконечный, группа − абелева.

2. Множество рациональных чисел типа p/q, где p, q − целые числа и $q \neq 0$. Групповое действие − умножение, единичный элемент − единица, обратным элементом для числа n является обратное число $1/n$, порядок группы − бесконечный, группа − абелева.

3. Множество матриц размерности $n \times n$ с определителем, не равным нулю. Групповое действие − умножение матриц, единичный элемент − единичная матрица $n \times n$, обратный элемент − обратная матрица, порядок группы − бесконечный, группа − не абелева.

4. Группа операций вращения тела вокруг произвольной оси. Единичный элемент − отсутствие вращения или вращение на 2π. Обратный элемент − операция вращения в противоположном направлении, порядок группы − бесконечный, группа − не абелева.

Группы называют *изоморфными*, если между элементами двух групп G и H устанавливается взаимно однозначное соответствие. Изоморфные группы тождественны между собой с точки зрения их абстрактных свойств. Различие состоит лишь в том, что элементы групп пронумерованы по-разному. Если каждому элементу группы G соответствует элемент группы H без требования взаимной однозначности, то группы называют *гомоморфными*. Следовательно, одному элементу группы H может соответствовать несколько элементов группы G.

Элемент группы g_i называется *сопряженным* элементу g_k, если в G есть такой элемент g_j, что

$$g_k = g_j^{-1} g_i \, g_j. \tag{1.96}$$

Множество взаимно-сопряженных элементов в группе образует *класс сопряженных элементов*. Единичный элемент сам по себе образует класс сопряженных элементов.

Свойства группы отражаются в групповой таблице умножения (*таблица Кэли*). Для ее построения все элементы группы записывают по вертикали и по горизонтали. Групповая таблица состоит из результатов попарных произведений, у которых первый множитель

берется из вертикального столбца, а второй − из горизонтальной строки.

Можно показать, что существуют только две абстрактные группы четвертого порядка, не изоморфные друг другу. Структура первой из них приведена в таблице умножения

	e	a	b	c
e	e	a	b	c
a	a	b	c	e
b	b	c	e	a
c	c	e	a	b

Из приведенной структуры видно, что $a^2 = b$, $ab = c = a^3$, $a^4 = b^2 = e$, т.е. группа абелева, циклическая: a, a^2, a^3, $a^4 = e$; каждый элемент образует класс сопряженных элементов, число классов сопряженных элементов k равно порядку группы n.

Вторая группа − это так называемая *четыре-группа* или *четверная группа* Клейна порядка 4 имеет структуру

	e	a	b	c
e	e	a	b	c
a	a	e	c	b
b	b	c	e	a
c	c	b	a	e

Из таблицы умножения видно, что $a^2 = b^2 = c^2 = e$, $ab = c$, $ac = b$, $bc = a$, группа абелева, каждый элемент образует класс сопряженных элементов. Генераторами группы являются элементы a, b и c.

В группах симметрии их элементы − операции симметрии − имеют конкретный геометрический смысл. Некоторые различные группы симметрии, т.е. отличающиеся геометрически (например, у одной g_1 − отражение, а у другой − поворот на 180^o), могут иметь одинаковую таблицу умножения, т.е. быть изоморфными.

1.3.5. Точечные группы симметрии

Точечной группой называется группа операций симметрии, оставляющих неподвижной одну точку, поэтому точечные группы могут применяться для описания симметрии тел конечных разме-

ров. Точечные группы находят применение в квантовой механике и физике твердого тела. В кристаллографии точечные группы применяются для описания симметрии внешней формы кристалла, симметрии физических свойств кристалла, представляемых тензорами различного ранга.

При рассмотрении симметрии кристаллического пространства *точечные группы* (или *кристаллические классы*) являются комбинацией закрытых элементов симметрии, причем точечные группы (кристаллические классы) *первого рода* связаны с комбинацией поворотных осей. Учитывая наличие циклических групп C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, связанных с поворотными осями *1*, *2*, *3*, *4*, *6*, и возможные комбинации поворотных осей *222*, *32*, *422*, *622*, *23*, *432*, получаем 11 точечных групп с поворотными осями симметрии.

Рассмотрим некоторые точечные группы первого рода.

Группы поворотов $N - C_n$ имеют единственный элемент симметрии − ось N, эти группы − циклические, порядка $n = N$. Главная ось N в этих группах всегда полярна, у нечетных групп все направления полярны, у четных − направления, перпендикулярные N, неполярны.

Группы диэдров $N2 - D_n$ содержат главную ось симметрии N и n осей *2*. Главная ось семейства − неполярная, порядок групп этого семейства $2n$, они содержат в качестве подгрупп группы N и *2*.

На рис. 1.42 показаны стереографические проекции элементов симметрии кристаллографических групп *222* и *422*.

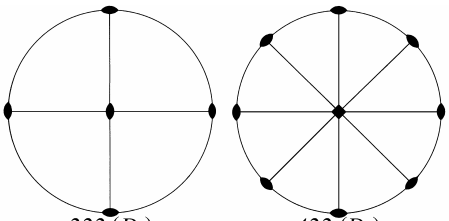


Рис. 1.42. Стереографические проекции элементов симметрии групп:
а – *222*(D_2); б – *422*(D_4)

Группа *222* содержит три оси второго порядка L_2, ей соответствует четверная группа Клейна. Элементы группы можно представить в виде таблицы:

E	$C_2^{[100]}$
$C_2^{[010]}$	$C_2^{[001]}$

Элементы, входящие в один класс сопряженных элементов, располагаются в одной ячейке. Как видно, каждый элемент образует класс сопряженных элементов. Порядок группы $n = 4$, число классов сопряженных элементов $k = 4$. Генераторы группы $C_2^{[100]}$ и $C_2^{[010]}$.

Для группы *422* таблица имеет вид

E	$C_4^{[100]}$	$C_4^{[\bar{1}00]}$	$C_2^{[100]}$
$C_2^{[010]}$ $C_2^{[001]}$		$C_2^{[011]}$ $C_2^{[0\bar{1}1]}$	

Группа сдержит ось четвертого порядка L_4 и четыре оси второго порядка L_2. Порядок группы $n = 8$, число классов сопряженных элементов $k = 6$. Генераторы группы $C_4^{[100]}$ и $C_2^{[010]}$.

Группа *23* − группа тетраэдра T, порядок группы $n = 12$. Группа имеет четыре оси третьего порядка L_3 и три оси второго порядка L_2. Таблица для группы T имеет вид

E	$C_2^{[100]}$	$C_2^{[010]}$	$C_2^{[001]}$
$C_3^{[111]}$	$C_3^{[1\bar{1}\bar{1}]}$	$C_3^{[\bar{1}1\bar{1}]}$	$C_3^{[\bar{1}\bar{1}1]}$
$C_3^{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}$	$C_3^{[\bar{1}11]}$	$C_3^{[1\bar{1}1]}$	$C_3^{[11\bar{1}]}$

Порядок группы $n = 12$, число классов сопряженных элементов равно $k = 6$. Генераторы группы $C_2^{[001]}$ и $C_3^{[111]}$.

Группа *432* − группа октаэдра O, порядок группы $n = 24$. Группа имеет четыре оси третьего порядка L_3, три оси четвертого порядка L_4 и шесть осей второго порядка L_2.Таблица для группы O имеет вид

E	$C_2^{[100]}$	$C_2^{[010]}$	$C_2^{[001]}$	$C_3^{[111]}$	$C_3^{[\bar{1}11]}$	$C_3^{[\bar{1}1\bar{1}]}$	$C_3^{[1\bar{1}1]}$	$C_3^{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}$	$C_3^{[\bar{1}\bar{1}1]}$	$C_3^{[1\bar{1}\bar{1}]}$	$C_3^{[11\bar{1}]}$
$C_2^{[110]}$	$C_2^{[1\bar{1}0]}$		$C_2^{[011]}$		$C_2^{[01\bar{1}]}$		$C_2^{[\bar{1}01]}$	$C_2^{[101]}$			
$C_4^{[001]}$		$C_4^{[00\bar{1}]}$		$C_4^{[100]}$	$C_4^{[\bar{1}00]}$		$C_4^{[010]}$		$C_4^{[0\bar{1}0]}$		

Порядок группы $n = 24$, число классов сопряженных элементов $k = 5$. Генераторы группы $C_4^{[001]}$ и $C_3^{[111]}$.

Из таблиц для групп T и O видно, что равенство углов поворота является необходимым, но не достаточным условием вхождения в один класс сопряженных элементов. Действительно, элементы симметрии, соответствующие поворотам на 120° вокруг осей <111> в группе T входят в два класса сопряженных элементов, а в группе O − в один.

Рассматривая комбинации поворотных и инверсионных осей, получим еще 21 точечную группу (*группы второго рода*), таким образом, возможно существование 32 точечных групп.

В группе $m\bar{3}m$ (O_h) 48 элементов, 10 классов сопряженных элементов. Генераторы группы $C_4^{[001]}$, $C_3^{[111]}$ и $\bar{1}$.

В табл. 1.3 приведены все кристаллографические точечные группы и некоторые их характеристики. Если плоскость симметрии m перпендикулярна главной оси N, то это обозначается как $\frac{N}{m}$ (или N/m), если ось N лежит в этой плоскости, то − Nm. Если главная ось вертикальна, то по Шенфлису первые группы имеют обозначения C_{nh} (h − горизонтальная плоскость), вторые − C_{nv} (v − вертикальная плоскость).

В обозначениях по Шубникову знак умножения между элементами симметрии означает их параллельность, знак деления − перпендикулярность, косая черта − косое расположение этих элементов.

В таблице приведены также «формулы симметрии», где использованы обозначения: L − оси симметрии, C − центр симметрии, P − плоскость симметрии; перед каждым символом стоит число соответствующих элементов.

Стереографические проекции элементов симметрии для групп *23*(T), *432*(O) и $m\bar{3}m$(O_h) приведены на рис. 1.43.

Кроме деления на сингонии 32 класса симметрии можно группировать по более крупным подразделениям.

Таблица 1.3

Распределение кристаллических классов (точечных групп) по сингониям

Сингонии	Обозначение международное	Обозначение по Шубникову	Обозначение по Шенфлису	Формула симметрии
Триклинная	1 $\bar{1}$	1 $\tilde{2}$	C_1 $C_i = S_2$	L_1 C
Моноклинная	2 m $2/m$	2 m $2 : m$	C_2 $C_{1h} = C_s$ C_{2h}	L_2 P L_2PC
Ромбическая (орторомбическая)	222 $mm2$ mmm	$2 : 2$ $2 \cdot m$ $m \cdot 2 : m$	$D_2 = V$ C_{2v} $D_{2h} = V_h$	$3L_2$ $L_2 2P$ $3L_2 3PC$
Тетрагональная	4 422 $4/m$ $4mm$ $4/mmm$ $\bar{4}$ $\bar{4}\ 2m$	4 $4 : 2$ $4 : m$ $4 \cdot m$ $m \cdot 4 : m$ $\tilde{4}$ $\tilde{4} \cdot m$	C_4 D_4 C_{4h} C_{4v} D_{4h} S_4 $D_{2d} = V_d$	L_4 $L_4 4L_2$ L_4PC $L_4 4P$ $L_4 4L_2 5PC$ $L_{\bar{4}}$ $L_{\bar{4}}\, 2L_2 2P$
Ромбоэдрическая (тригональная)	3 32 $3m$ $\bar{3}$ $\bar{3}\ m$	3 $3 : 2$ $3 \cdot m$ $\tilde{6}$ $\tilde{6} \cdot m$	C_3 D_3 C_{3v} $C_{3i} = S_6$ D_{3d}	L_3 $L_3 3L_2$ $L_3 3P$ $L_3 C$ $L_3 3L_2 3PC$
Гексагональная	$\bar{6}$ $\bar{6}\ m2$ 6 622 $6/m$ $6mm$ $6/mmm$	$3 : m$ $m \cdot 3 : m$ 6 $6 : 2$ $6 : m$ $6 \cdot m$ $m \cdot 6 : m$	C_{3h} D_{3h} C_6 D_6 C_{6h} C_{6v} D_{6h}	L_3P $L_3 3L_2 4P$ L_6 $L_6 6L_2$ L_6PC $L_6 6P$ $L_6 6L_2 7PC$
Кубическая	23 $m\bar{3}$ $\bar{4}\ 3m$ 432 $m\bar{3}\ m$	$3/2$ $\tilde{6}\ /2$ $3/\tilde{4}$ $3/4$ $\tilde{4}\ /4$	T T_h T_d O O_h	$4L_3 3L_2$ $4L_3 3L_2 3PC$ $4L_3 3\ L_{\bar{4}}\, 6P$ $4L_3 3L_4 6L_2$ $4L_3 3L_4 6L_2 9PC$

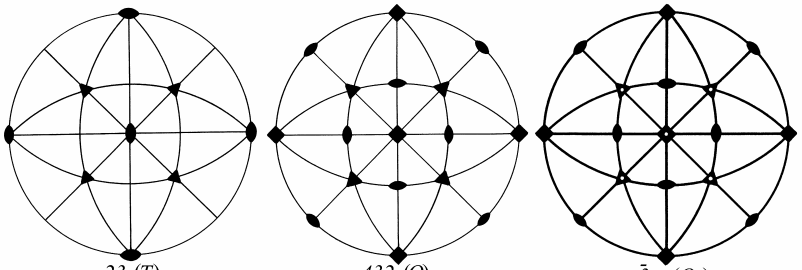


Рис. 1.43. Стереографические проекции элементов симметрии групп *23*(*T*), *432*(*O*) и $m\bar{3}m$ (O_h)

Наличие или отсутствие центра симметрии. В классах с центром симметрии не может быть полярных направлений, а значит, не может быть и физических свойств, характеризуемых полярной симметрией (пироэлектричество, пьезоэлектричество).

В дифракционных методах исследования особенно выделяют классы симметрии, содержащие центр симметрии, их называют *лауэвскими* классами: $m\bar{3}m$, $m\bar{3}$, *6*/*mmm*, *6*/*m*, *4*/*mmm*, *4*/*m*, $\bar{3}m$, $\bar{3}$, *mmm*, *2*/*m*, $\bar{1}$. Таким образом, существует 11 лауэвских классов.

Энантиоморфизм. Два объекта, описываемые группой симметрии, содержащей операции только первого рода, и зеркально равные друг другу, называются энантиоморфными. Для описания принадлежности объектов к правой или левой энантиоморфной разновидностям пользуются также термином «хиральность». К энантиоморфным классам относятся 11 классов с поворотными элементами симметрии: *1, 2, 3, 4, 6, 23, 222, 32, 622, 422, 432*.

Простой формой кристалла называется многогранник, все грани которого можно получить из одной грани с помощью преобразований симметрии, свойственных точечной группе симметрии данного кристалла.

Простыми формами, принадлежащими кристаллам класса $m\bar{3}m$ при выборе грани (111), (100) или (110) являются октаэдр, куб и ромбический додекаэдр.

Решетки Бравэ. О. Бравэ показал, что все многообразие кристаллических структур можно описать с помощью 14 типов

решеток, по формам элементарных ячеек и по симметрии и подразделяющихся на 7 кристаллографических сингоний. Эти решетки были названы *решетками Бравэ*. Любую кристаллическую структуру можно представить с помощью одной из решеток Бравэ. Для выбора *ячейки* Бравэ используют три условия:

1) симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии кристалла, точнее, наиболее высокой симметрии той сингонии, к которой относится кристалл. Ребра элементарной ячейки должны быть трансляциями решетки;

2) элементарная ячейка должна содержать максимально возможное число прямых углов или равных углов и равных ребер;

3) элементарная ячейка должна иметь минимальный объем.

Эти условия должны выполняться последовательно, т.е. при выборе ячейки первое условие важнее второго, а второе важнее третьего.

По характеру взаимного расположения основных трансляций или по расположению узлов все кристаллические решетки разбиваются, по Бравэ, на четыре типа:

примитивные (*P*),

базоцентрированные (*C*, *B* или *A*),

объемно-центрированные (*I*)

гранецентрированные (*F*).

Таблица 1.4

Распределение ячеек Бравэ по сингониям

Сингонии	Ячейки Бравэ	Сингонии	Ячейки Бравэ
Триклинная	*P*	Тетрагональная	*P* *I*
Моноклинная	*P* *C*	Ромбоэдрическая (тригональная)	*R*
Ромбическая (орторомбическая)	*P* *C* *I* *F*	Гексагональная	*P*
		Кубическая	*P* *I* *F*

В примитивной ячейке узлы решетки располагаются только в вершинах ячейки, а в сложных ячейках имеются еще дополнитель-

ные узлы. В объемноцентрированной *I*-ячейке − один узел в центре ячейки, в гранецентрированной *F*-ячейке по одному узлу в центре каждой грани, в базоцентрированной *C* (*A*, *B*)-ячейке − по одному узлу в центрах пары параллельных граней.

Распределение ячеек Бравэ по сингониям показано в табл. 1.4.

1.3.6. Пространственные группы

Пространственной группой кристалла называются всевозможные преобразования кристаллического пространства, которые переводят каждую его точку и каждое направление в эквивалентные им точки и направления.

Элементы этой группы осуществляют преобразования вида

$$\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{R}\boldsymbol{r} + \boldsymbol{t}, \tag{1.97}$$

где $\boldsymbol{R}$ − одна из операций поворота (собственного или несобственного); $\boldsymbol{r}$ − операция переноса (трансляции). Обычно это преобразование записывают в виде

$$\boldsymbol{r}' = \{\boldsymbol{R}/\boldsymbol{t}\}\ \boldsymbol{r}. \tag{1.98}$$

При $\det\boldsymbol{R} = +1$ элементы $\{\boldsymbol{R}/\boldsymbol{t}\}$ описывают винтовое движение, им отвечают *винтовые* оси симметрии; при $\det\boldsymbol{R} = -1$ эти элементы описывают отражение в плоскости со смещением в направлении вектора трансляции $\boldsymbol{t}$, им отвечают *плоскости скользящего отражения*.

При неравных нулю трансляциях $\boldsymbol{t}$ преобразования $\{\mathbf{R}/\boldsymbol{t}\}$, очевидно, нелинейны. Тем не менее, они образуют группу, если под произведением двух элементов понимать их повторное применение, определяемое выражением 1.97:

$$\boldsymbol{r}' = \{\boldsymbol{R}_2/\boldsymbol{t}_2\}\{\boldsymbol{R}_1/\boldsymbol{t}_1\}\ \boldsymbol{r} = \{\boldsymbol{R}_2/\boldsymbol{t}_2\}(\boldsymbol{R}_1\boldsymbol{r} + \boldsymbol{t}_1) =$$
$$= \boldsymbol{R}_2(\boldsymbol{R}_1\boldsymbol{r} + \boldsymbol{t}_1) + \boldsymbol{t}_2 = \boldsymbol{R}_2\boldsymbol{R}_1\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}_2\boldsymbol{t}_1 + \boldsymbol{t}_2,$$

откуда

$$\{\boldsymbol{R}_2/\boldsymbol{t}_2\}\{\boldsymbol{R}_1/\boldsymbol{t}_1\} = \boldsymbol{R}_2\boldsymbol{R}_1 + \boldsymbol{R}_2\boldsymbol{t}_1 + \boldsymbol{t}_2. \tag{1.99}$$

Единичным элементом пространственной группы является $\{\boldsymbol{E}/\boldsymbol{O}\}$, где $\boldsymbol{E}$ − тождественное преобразование пространства, $\boldsymbol{O}$ − трансляция на нулевой вектор.

С помощью соотношения (1.98) легко получить, что элементом, обратным $\{\boldsymbol{R}/\boldsymbol{t}\}$, является преобразование вида

$$\{\boldsymbol{R}/\boldsymbol{t}\}^{-1} = \{\boldsymbol{R}^{-1}/-\boldsymbol{R}^{-1}\boldsymbol{t}\}. \qquad (1.100)$$

Преобразования $\{\boldsymbol{E}/\boldsymbol{t}\}$, отвечающие параллельному переносу пространства на вектор решетки, образуют группу бесконечного порядка, называемую *трансляционной*. Очевидно, что трансляционная группа является подгруппой пространственной группы. В кристаллическом пространстве возможно существование 14 различных трансляционных групп, которые изоморфно отображаются на четырнадцать уже описанных решеток Бравэ.

Преобразования, включающие трансляцию, являются открытыми элементами симметрии. Любая точка преобразуется этими элементами в бесконечную совокупность точек.

Винтовой осью симметрии называется совокупность оси симметрии и параллельного ей переноса, *действующих совместно*.

Различают правые и левые винтовые оси. В случае правой винтовой оси перемещение вдоль оси сопряжено с вращением по часовой стрелке, а в случае левой − против часовой стрелки. Винтовая ось обозначается двумя цифрами, например 3_1. Большая цифра указывает порядок оси. Частное от деления цифры, стоящей в индексе (1), на большую (3), т.е. 1/3, дает величину переноса $t/3$ вдоль оси трансляции, где t − период трансляции вдоль этой оси (рис. 1.44).

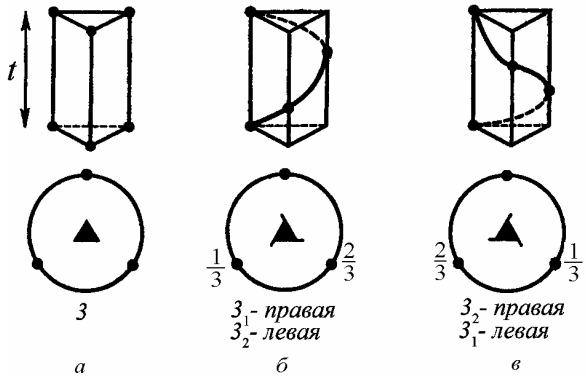


Рис. 1.44. Действие поворотной оси *3* (*а*) и винтовых осей симметрии 3_1 (*б*) и 3_2 (*в*)

Например, оси 2_1 соответствует поворот на угол $\alpha_n = 180^o$ и смещение на 1/2 периода трансляции; эту ось можно считать как право-, так и левовращающей.

Рассмотрим преобразование произвольной точки $\boldsymbol{r}(x,y)$ под действием винтовой оси 2_1 вдоль оси $\boldsymbol{a}_2$, точка $\boldsymbol{r}$ переходит в $\boldsymbol{r}'$:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y+1/2 \\ -z \end{pmatrix},$$

а после повторной операции получим

$$\begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

что соответствует трансляции вдоль $\boldsymbol{a}_2$.

Плоскостью скользящего отражения называется совокупность *совместно действующих* плоскости симметрии и параллельной ей трансляции. Плоскость скользящего отражения a (b, c) типа соответствует отражению в плоскости и последующей трансляции на $\boldsymbol{t} = \boldsymbol{a}/2$ (или $\boldsymbol{b}/2$, $\boldsymbol{c}/2$). Возможны и операции скользящего отражения n-типа (*клиноплоскости*), когда трансляционная компонента расположена вдоль диагонали грани $\boldsymbol{t} = (\boldsymbol{a} + \boldsymbol{b})/2$, или $\boldsymbol{t} = (\boldsymbol{a} + \boldsymbol{c})/2$, или $\boldsymbol{t} = (\boldsymbol{b} + \boldsymbol{c})/2$ (рис. 1.45).

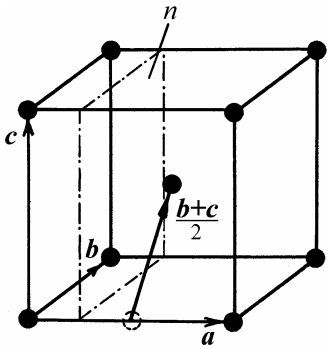


Рис. 1.45. Плоскость скользящего отражения в ОЦК ячейке

Наконец, операции скользящего отражения с $\boldsymbol{t} = (\boldsymbol{a} \pm \boldsymbol{b})/4$, $\boldsymbol{t} = (\boldsymbol{a} \pm \boldsymbol{c})/4$, $\boldsymbol{t} = (\boldsymbol{b} \pm \boldsymbol{c})/4$, $\boldsymbol{t} = (\boldsymbol{a} \pm \boldsymbol{b} \pm \boldsymbol{c})/4$ соответствует *алмазная плоскость скольжения* d − типа.

Плоскость скользящего отражения, перпендикулярная $\boldsymbol{a}_2$ с трансляцией в направлении $\boldsymbol{a}_3$, соответствует преобразованию

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z+1/2 \end{pmatrix},$$

а после повторной операции получим

$$\begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

что соответствует трансляции в направлении $\boldsymbol{a}_3$.

Исследование возможных комбинаций открытых и закрытых элементов симметрии, проведенное одновременно и независимо русским кристаллографом Е.С. Федоровым и А. Шенфлисом, привело к установлению 230 пространственных групп симметрии.

В 73 симморфных пространственных группах точечные группы являются подгруппами пространственных групп, в несимморфных пространственных группах точечные группы не являются подгруппами пространственных групп из-за наличия винтовых осей или плоскостей скользящего отражения.

Правильной системой точек называется совокупность симметрично эквивалентных позиций (точек), связанных между собой симметричными преобразованиями пространственной группы. Правильную систему точек можно получить из одной точки, повторив ее при помощи всех операций, свойственных данной пространственной группы.

Понятие правильной системы точек для пространственной группы играет такую же роль, как понятие простой формы для точечной группы. Правильная система точек характеризует геометрические законы пространственного расположения структурных единиц в кристалле.

Как и для простой формы, для правильной системы точек существуют понятия общей и частной систем. *Частная правильная система точек* получается, если исходная точка лежит хотя бы на одном из элементов симметрии или отстоит на равных расстояниях от одинаковых элементов симметрии. *Общая правильная система точек* получается, если исходная точка (а значит, и все остальные, ей симметрично эквивалентные) не соприкасается ни с одним из элементов симметрии и лежит не на равных расстояниях от одинаковых элементов симметрии.

Кратностью правильной системы точек называется число точек в элементарной ячейке, симметрично эквивалентных друг другу.

Кратность аналогична числу граней простой формы. У точек общей правильной системы кратность выше, чем у частной.

В международном символе пространственной группы на первом месте всегда стоит буква, обозначающая тип решетки, далее − порождающие элементы симметрии, каждый на определенном месте. Нарушение порядка записи меняет смысл символа.

В символе пространственной группы кубической сингонии на первой позиции указан тип ячейки Бравэ, а на третьей позиции всегда стоит цифра *3*, означающая четыре оси третьего порядка вдоль направлений <111>. Буквы или цифры, стоящие на второй позиции перед цифрой *3*, определяют плоскости или оси, параллельные направлениям <100>, а на четвертой − параллельные <110>.

В структуре алмаза вдоль <100>проходит плоскость *d*, а в <110> плоскости *n* и *m*; выбирая из них более простые *m*, записываем пространственную группу алмаза как *Fd3m*. Пространственная группа для меди − *Fm3m*, а для вольфрама − *Im3m*.

Антисимметрия. А. В. Шубников ввел в учение о симметрии новое понятие *антисимметрии*. Преобразование антисимметрии вводится для объектов, обладающих свойством изменения знака. Как указал Шубников, такие физически реальные объекты, как электрон и позитрон, фотографические негатив и позитив, требуют введения в учение о симметрии понятия противоположно равных, или антиравных, фигур. Антиравными считаются фигуры геометрически равные, но имеющие разный знак.

С помощью представлений о черно-белой симметрии магнитные свойства кристаллов хорошо описываются с помощью 90 магнитных точечных групп.

Добавление элементов антисимметрии к обычным элементам симметрии пространственных групп позволило вывести 1651 шубниковскую группу.

Дальнейшим развитием учения о симметрии является теория многоцветных (беловских) пространственных групп, названных так по имени автора этой идеи Н.В. Белова.

Двухмерная кристаллография. В двухмерной кристаллографии возможны поворотные оси *1*, *2*, *3*, *4*, *6* порядков, четыре сингонии: косоугольная ($a_1 \neq a_2$, $\gamma \neq 90°$), прямоугольная ($a_1 \neq a_2$, $\gamma = 90°$),

гексагональная ($a_1 = a_2$, $\gamma = 120°$) и квадратная ($a_1 = a_2$, $\gamma = 90°$). В каждой из сингоний существует примитивная ячейка *P* и только в прямоугольной − центрированная *C* решетка Бравэ. Комбинации поворотных и трансляционных элементов симметрии дают 17 пространственных групп.

Несоразмерные кристаллы и квазикристаллы. Наряду с трехмерной (3*D*) и двухмерной (2*D*) кристаллографией существует четырехмерная (4*D*) кристаллография. В 4*D* кристаллографии появляются запрещенные в 3*D* кристаллографии оси симметрии *5*, *8*, *10* и *12* порядков, число решеток Бравэ возрастает до 64, точечных групп − до 227, а число пространственных групп достигает 4895.

Прямая и обратная решетки кристаллов обладают трансляционной симметрией и симметрией точечных групп. В последние годы рассматривают трансляционно-упорядоченные структуры, разделяющиеся на периодические структуры (кристаллы) и квазипериодические структуры в зависимости от того, являются ли их обратные решетки периодическими или квазипериодическими. В свою очередь, квазипериодические структуры разделяют на *несоразмерные кристаллы* и *квазикристаллы*. Несоразмерные кристаллы − квазипериодические структуры с кристаллографической группой симметрии, а квазикристаллы − квазипериодические структуры с некристаллографической точечной группой. Примером квазикристаллов могут быть покрытия Пенроуза с осью симметрии 5-го порядка (двумерные квазикристаллы) или недавно открытые икосаэдрические сплавы алюминия с марганцем (икосаэдр − двацатигранник с шестью осями 5-го порядка).

Экспериментальное определение элементов симметрии. Атомное строение определяется по дифракции и рассеянию рентгеновских лучей, электронов и нейтронов. Кристаллы с их трехмерными периодическими структурами являются естественными дифракционными решетками для рентгеновских лучей, поскольку длины волн рентгеновского излучения и межатомные расстояния в кристаллах по порядку величины соизмеримы. Дифракционные максимумы возникают во всех направлениях, отвечающих *уравнению Вульфа−Брэгга*

$$2d\sin\theta = n\lambda, \qquad (1.101)$$

где d − межплоскостное расстояние, θ − угол скользящего отражения Вульфа−Брэгга, n − порядок отражения, λ − длина волны рентгеновских лучей, электронов или нейтронов.

В методе Лауэ на монокристалл, ориентированный под определенным углом по отношению к лучу, падает пучок немонохроматического («белого») излучения, в котором содержится непрерывный спектр длин волн. Этот метод используется для определения ориентировки и элементов симметрии монокристаллов. По совпадению точек первого и второго рода можно определить сингонию кристалла, а по симметрии лауэграммы − порядок поворотных осей.

Интенсивность дифракционного отражения от плоскости (*hkl*), в соответствии с *правилом Фриделя*, совпадает с интенсивностью отражения от плоскости ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$), т.е. симметрия дифракционного пространства выше симметрии кристалла на центр симметрии. Таким образом, кристаллы, принадлежащие к кристаллическим классам, различающимся наличием или отсутствием центра симметрии, дают рентгенограммы с одной «рентгеновской симметрией» и относятся к одному лауэвскому классу.

В методе вращения кристалл вращается вокруг оси кристаллографической зоны, перпендикулярной падающему монохроматическому пучку, что позволяет определить период идентичности вдоль оси вращения. Сравнение периодов идентичности вдоль направлений <100>, <110>, <111> дает возможность определить тип решетки Бравэ.

Поликристаллические материалы изучают методом *Дебая−Шерера*, когда поликристалл облучается монохроматическим излучением.

На первом этапе рентгеноструктурного анализа определяют геометрию решетки исходя из геометрии дифракционной картины. На втором этапе по интенсивности дифракционных отражений появляется возможность определения структуры кристалла, т.е. расположения атомов в элементарной ячейке.

По интенсивности рассеянного рентгеновского излучения изучают скорости распространения упругих волн, анизотропию и ве-

личину упругих модулей кристалла, спектр упругих колебаний и тепловые характеристики кристаллов.

1.3.7. Предельные группы симметрии

Для конечных физических систем, наряду с кристаллографическими группами, большое значение имеют группы, содержащие оси симметрии бесконечного порядка. Такая симметрия характерна для физических полей, тел вращения и некоторых физических свойств кристаллов.

Предельными группами симметрии, или *группами Кюри*, называются точечные группы симметрии, содержащие оси симметрии, бесконечного порядка. Кюри показал, что имеется 7 предельных точечных групп. Симметрия каждой из них наглядно изображается соответствующей геометрической фигурой (рис. 1.46).

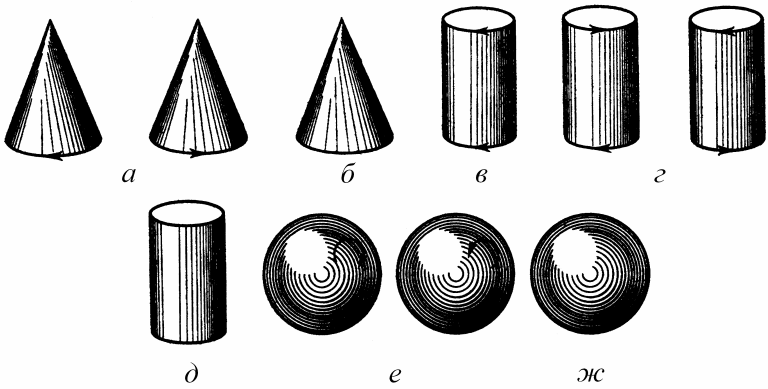


Рис. 1.46. Геометрические фигуры, символизирующие предельные группы симметрии П. Кюри:
а − конус вращающийся − ∞, правый и левый; *б* − конус неподвижный − ∞*m*; *в* − цилиндр вращающийся − ∞/*m*; *г* − цилиндр закрученный − ∞*2*, правый и левый; *д* − цилиндр неподвижный − ∞/*mmm*; *е* − шар закрученный − ∞/∞, правый и левый; *ж* − шар обычный − ∞/∞*m*

1. Группа симметрии равномерно вращающегося кругового конуса с международным символом ∞. Группа полярна и энантиоморфна, потому что конус может вращаться вправо и влево. Очевидно, группа ∞ является предельной для кристаллографических

групп *1*, *2*, *3*, *4*, *6*. Группа содержит только одну ось бесконечного порядка (рис. 1.46,*а*).

2. Группа симметрии покоящегося кругового конуса ∞m. Группа полярна, но не энантиоморфна, потому что, как уже говорилось, энантиоморфными называются фигуры, которые можно совместить друг с другом только путем зеркального отражения (рис. 1.46,*б*). Такова симметрия однородного электрического поля: вектор его напряженности $\boldsymbol{E}$ является полярным вектором, т.е. группа ∞m − группа *симметрии полярного вектора*. Группа содержит ось симметрии бесконечного порядка и бесконечное число продольных плоскостей симметрии.

3. Группа симметрии вращающегося цилиндра ∞/m. Группа содержит ось симметрии бесконечного порядка, поперечную плоскость симметрии и центр симметрии. Ось симметрии не полярна, поскольку оба ее конца можно совместить друг с другом путем отражения в поперечной плоскости симметрии.

Цилиндр, вращающийся вправо, можно совместить с цилиндром, вращающимся влево, отражая его в имеющемся центре симметрии или просто перевернув и наложив один на другой, без отражения. Поэтому в этой группе нет энантиоморфных форм (рис. 1.46,*в*).

Симметрией ∞/m обладает поле постоянного магнита, вектор напряженности которого $\boldsymbol{H}$ является аксиальным вектором, т.е. группа ∞/m − группа *симметрии аксиального вектора*.

4. Группа симметрии $\infty 2$ цилиндра, концы которого закручены в разные стороны. Группа содержит ось симметрии бесконечного порядка и бесконечное число поперечных осей *2* (рис. 1.46,*г*). Группа неполярная, но энантиоморфная.

Такая симметрия характерна для удельного вращения плоскости поляризации в анизотропной среде.

5. Группа симметрии покоящегося цилиндра ∞/mmm. Группа содержит ось симметрии бесконечного порядка, одну поперечную и бесконечное множество продольных плоскостей симметрии, бесконечное множество поперечных осей *2* и центр симметрии (рис. 1.46,*д*).

Такова симметрия однородного поля одноосных сжимающих или растягивающих механических напряжений.

6. Группа ∞/∞ симметрии своеобразного шара, у которого все диаметры закручены по правому или левому винту соответственно правой или левой энантиоморфной формам. Группа содержит бесконечное множество осей бесконечного порядка без плоскостей симметрии и центра симметрии (рис. 1.46,*е*).

Такова симметрия удельного вращения плоскости поляризации в изотропной среде. Поскольку группа содержит только поворотные оси, ее называют иногда *группой вращения*.

7. Группа симметрии ∞/∞*m* описывает симметрию обычного шара (рис. 1.46,*ж*), имеет центр симметрии и бесконечное множество осей бесконечного порядка и плоскостей симметрии. Это – симметрия таких скалярных воздействий, как гидростатическое сжатие или однородный нагрев.

Поскольку эта группа содержит все точечные операции в трехмерном пространстве или, другими словами, все движения, относительно которых инвариантна сфера или однородный шар, ее часто называют *ортогональной группой*.

32 точечные группы симметрии кристаллических многогранников являются подгруппами семи предельных групп.

Понятие предельных групп оказывается чрезвычайно полезным кристаллофизике.

1.4. Структура кристаллов

При описании кристаллической структуры вещества указывают пространственную группу, координаты частиц (атомов, ионов, молекул) в элементарной ячейке, а также координационные числа и координационные многогранники. *Координационное число* (к. ч.) определяют как число ионов или атомов одного сорта, находящихся на одинаковом расстоянии от атома или иона, принятого за центральный. *Координационный многогранник* − геометрическая фигура, ограниченная плоскими гранями, все вершины которой заняты атомами или ионами одного сорта и находятся на одинаковом или близком расстоянии от атома или иона, занимающего центр многогранника. Число вершин координационного многогранника равно координационному числу.

Поскольку многие структуры сходны, можно иногда указать лишь относительное расположение частиц в кристалле, а не абсолютные расстояния между ними. Так определяется *структурный тип*. У кристаллов, принадлежащих одному структурному типу, структуры одинаковы с точностью до подобия.

Международный символ структурного типа состоит из прописной латинской буквы, большой курсивной цифры и может иметь верхний или нижний индексы. Буквы указывают на стехиометрию структурного типа (*A* − элементы, *B* − типы со стехиометрией *AB*, *C* − типы AB_2, *E* − типы $A_mB_nC_o$, *L* − сверхструктуры)

1.4.1. Плотнейшие упаковки в структурах

Рассмотрим модель структуры, построенной из равновеликих несжимаемых шаров. Сначала рассмотрим плоский слой шаров, плотнейшим образом прилегающих друг к другу (рис. 1.47). Каждый шар соприкасается с шестью шарами и окружен шестью лунками (пустотами), а каждая из лунок − тремя шарами. Элементарная ячейка слоя − ромб со стороной, равной диаметру шара.

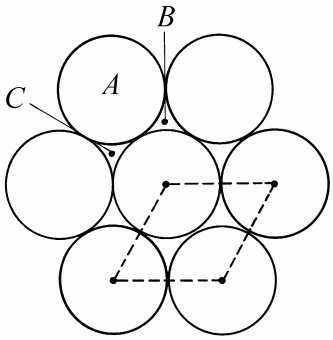


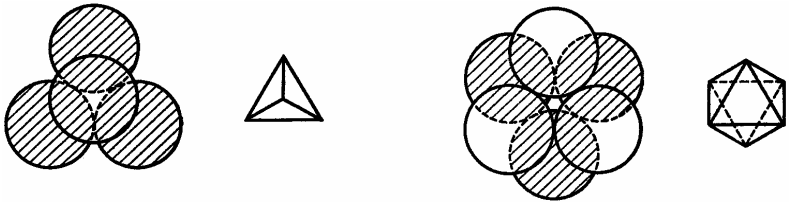
Рис. 1.47. Плоский слой плотно уложенных шаров

Число лунок (пустот) в слое вдвое больше числа шаров. Обозначим шары буквами *A*, лунки − буквами *B* и *C*: лунки *B* − треугольники, обращенные вершинами вниз, *C* − вверх. На этот плоский слой можно наложить второй такой же плотно упакованный так, чтобы шары *A* второго слоя попали в лунки *B* или *C*.

Лунки первого слоя имели одинаковое координационное окружение. Во втором же слое образуются пустоты двух типов, различающиеся по координационному окружению.

В первом типе над лункой первого слоя находится шар второго слоя. Пустота в обоих слоях окружена четырьмя шарами, центры которых образуют правильный тетраэдр (рис. 1.48,*а*). Такие пустоты

называются *тетраэдрическими* − *Т*. Во втором типе пустота второго слоя находится над пустотой первого слоя; пустота окружена шестью шарами, располагающимися по вершинам октаэдра (рис. 1.48,*б*). Соответственно пустоту называют *октаэдрической* − *О*.



а *б*

Рис. 1.48. Пустоты плотнейшей упаковки:
а − тетраэдрическая; *б* − октаэдрическая

Число пустот *О* равно числу шаров, а число пустот *Т* вдвое больше. Размеры пустот между шарами характеризуются радиусом шара, который можно в них разместить. Если радиус основного шара равен *R*, то радиус шара, который можно разместить в октаэдрической пустоте равен 0,414*R*, а в тетраэдрической пустоте − 0,225*R*.

Поскольку во втором слое имеются два типа пустот, шары третьего слоя можно укладывать двояким путем: либо в лунки *Т*, либо в лунки *О*.

Если шары третьего слоя уложены в лунки *Т*, т.е. каждый шар слоя III находится над шаром слоя I, то третий слой повторяет укладку первого. Соответственно получаем упаковку

… *ABABAB* …

Если шары третьего слоя уложены в лунки *О*, т.е. слой III не повторяет слоя I, то получаем упаковку

… *ABCABC*...

Дальнейшие слои можно укладывать по тем же правилам, получая любое чередование (кроме повторения двух букв). Однако плотнейшими упаковками оказываются только две:

двухслойная … *ABABAB*…

и

трехслойная … *ABCABC* ...

В обеих упаковках коэффициент компактности K = 74,05%, т.е. шары занимают около 3/4 объема.

В двухслойной, или гексагональной, плотнейшей упаковке (ГПУ) …*ABABAB*... шары четного слоя находятся над шарами четного слоя, а шары нечетного слоя − над нечетными. Каждый шар окружен 12 шарами: шестью в той же плоскости, тремя снизу и тремя сверху, т.е. к.ч. = 12. Сквозные пустоты типа *O* продолжаются из ряда в ряд как сплошные каналы. По этим каналам может происходить диффузия примесей в кристалле. В гексагональной плотнейшей упаковке отношение

$$c/a = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1{,}633.$$

В трехслойной, или кубической плотнейшей упаковке над пустотой *O* размещается пустота *T* и наоборот; сплошных колонок из пустот нет. Четвертый слой повторяет расположение первого. В результате шары размещаются по узлам ГЦК решетки. Плотноупакованные слои перпендикулярны направлениям <111>. В этой структуре все плоскости {111} и лежащие в них направления <110> наиболее плотно упакованные. Координационное число здесь также равно 12. Двухслойная и трехслойная упаковки − плотнейшие. У всех остальных структур коэффициент компактности K < 74,05%. Так, для ОЦК структуры K = 68%.

Идея плотнейших упаковок очень плодотворна при описании известных структур и отыскании новых. Более крупные частицы в структурах в большинстве случаев укладываются по законам плотнейших упаковок. Отдельные структуры различаются по количеству и качеству заполненных пустот между шарами.

1.4.2. Структурные типы кристаллов химических элементов

Структурный тип меди (A1). К структурному типу меди относятся многие металлы: Al, Ni, Pb, γ-Fe, Au, Ag, Ir и др.

Пространственная группа $Fm\bar{3}m$. Решетка Бравэ − гранецентрированная, сингония − кубическая. Элементарная ячейка меди −

ГЦК. Координаты атомов в ячейке, т.е. базис имеет вид: 0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0 или в сокращенной записи: 1/2, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 0 ↻, где 1/2, 0, 0 ↻ означает, что для получения координат остальных точек необходимо поочередно переставить числа.

Координационное число к.ч. = 12, число атомов в элементарной ячейке $Z = 4$, координационный многогранник − кубооктаэдр (рис. 1.49).

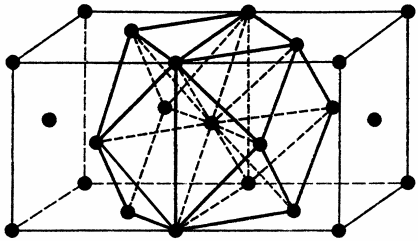


Рис. 1.49. Две элементарные ячейки с выделенным координационным кубооктаэдром

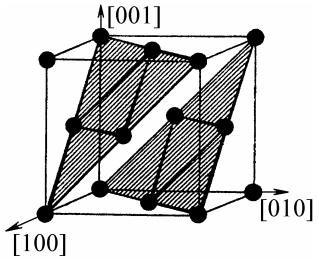
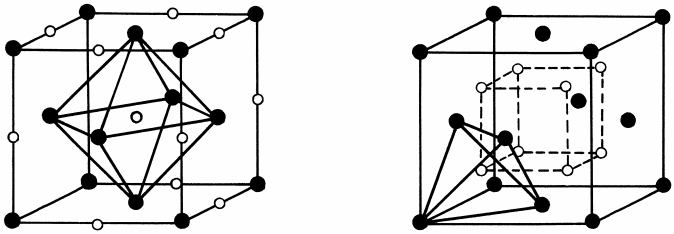


Рис. 1.50. Плотноупакованные плоскости в ГЦК ячейке

Плотнейшая упаковка − кубическая, трехслойная *...ABCABC…*, образована плоскостями {111} (рис. 1.50).

Структура содержит два типа пустот: октаэдрические и тетраэдрические (рис. 1.51).



а *б*

Рис. 1.51. Октаэдрические (*а*) и тетраэдрические (*б*) пустоты в ГЦК ячейке

Октаэдрические пустоты находятся в центре куба и посредине его ребер в точках с координатами: 1/2, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 0 ↻. Общее число октаэдрических пустот на ячейку, учитывая тот факт, что пустоты на ребрах принадлежат одновременно четырем соседним

ячейкам, равно 1 + 12/4 = 4. Наибольшего размера атом, который можно поместить в эту пустоту, не нарушая взаимного расположения окружающих атомов, имеет радиус

$$r = (\sqrt{2} - 1)R \cong 0{,}414\ R.$$

Тетраэдрические пустоты находятся в центрах тетраэдров: 1/4, 1/4, 1/4; 3/4, 3/4, 3/4; 1/4, 1/4, 3/4 ↻; 3/4, 3/4, 1/4 ↻, т.е. общее число тетраэдрических пустот на ячейку равно восьми. Наибольшего размера атом, который можно поместить в эту пустоту, имеет радиус $r = (\sqrt{3/2} - 1)R \cong 0{,}225R$.

Отношение числа атомов в элементарной ячейке к числу октаэдрических и тетраэдрических пустот равно 1 : 1 : 2, а отношение размеров атомов и соответствующих пустот − 1 : 0,414 : 0,225.

Многие химические соединения кристаллизуются по принципу плотнейшей шаровой упаковки анионов, в то время как в октаэдрических или тетраэдрических пустотах размещаются катионы, которые обычно меньше анионов.

Структурный тип α-вольфрама (A2). В структурном типе вольфрама кристаллизуются многие металлы: Cr, V, Mo, Nb, Ta, α-Fe, β-Zr, β-Hf, β-Ti и др.

Пространственная группа $Im\bar{3}m$. Решетка Бравэ − объемноцентрированная, сингония − кубическая. Элементарная ячейка вольфрама − ОЦК. Координаты атомов базиса: 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2; к.ч. = 8. С учетом атомов в первой и второй координационных сферах, имеющих близкие радиусы ($r_{\text{I}} = 1/2\langle 111\rangle = 0{,}866a$ и $r_{\text{II}} = \langle 100\rangle = a$, где a − параметр решетки) к.ч. = 8 + 6 = 14.

Число атомов в элементарной ячейке $Z = 2$, координационный многогранник − куб.

В структуре ОЦК также имеются два типа пустот. Если считать, что структура состоит из равновеликих шаров, тогда наибольшие пустоты располагаются в центре несколько искаженного тетраэдра в точках с координатами 1/2, 1/4, 0 и эквивалентных им позициях (рис. 1.52).

В элементарной ячейке имеется 12 таких позиций, т.е. по шесть на каждый атом ячейки. Наибольшего размера атом, который входит в эту пустоту, имеет радиус $r = (\sqrt{5/3} - 1)R \cong 0{,}291R$.

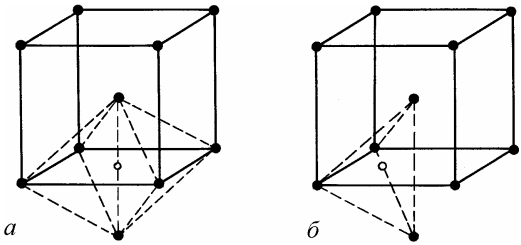


Рис. 1.52. Октаэдрические и тетраэдрические пустоты в ОЦК ячейке

Октаэдрические пустоты находятся в центре граней куба и посредине его ребер. Имеется шесть таких пустот в элементарной ячейке (6×1/2 + 12×1/2 = 6). Каждая такая пустота может вместить атом радиуса $r = (2/\sqrt{3} - 1)R \cong 0{,}155R$, который располагается в центре искаженного октаэдра.

Отношение числа атомов в элементарной ячейки к числу октаэдрических и тетраэдрических пустот есть 1 : 3 : 6, а отношение размеров атомов и соответствующих пустот − 1 : 0,155 : 0,291.

Структурный тип магния (А3). К структурному типу магния относятся многие металлы: Be, Re, α-Zr, α-Hf, α-Ti, Zn, Cd, Os и др.

Пространственная группа $P6_3/mmc$. Решетка Бравэ − примитивная, сингония − гексагональная. Элементарная ячейка магния − гексагональная плотноупакованная (ГПУ). Координаты атомов в примитивной ячейке: 0, 0, 0; 2/3, 1/3, 1/2 (рис. 1.53).

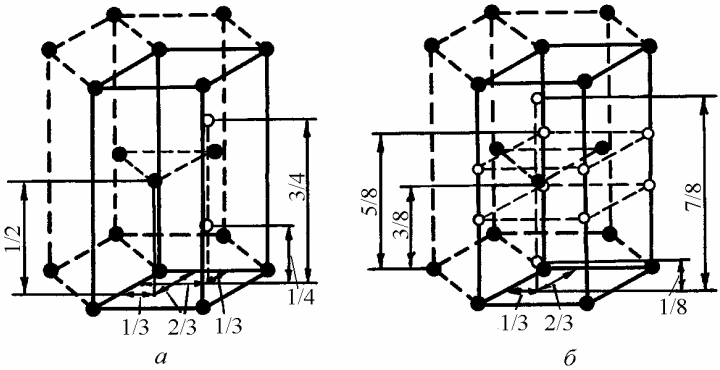


Рис. 1.53. ГПУ структура с октаэдрическими (*а*) и тетраэдрическими (*б*) пустотами

К.ч. = 12, число атомов в элементарной ячейке $Z = 2$, координационный многогранник − гексагональный кубооктаэдр.

Плотнейшая упаковка − гексагональная двухслойная …*ABAB*… − образована плоскостями {0001}. Структура содержит два типа пустот: октаэдрические и тетраэдрические.

Октаэдрические пустоты имеют координаты: 1/3, 2/3, 1/4; 1/3, 2/3, 3/4. Наибольшего размера атом, который можно поместить в эту пустоту, имеет радиус

$$r = (\sqrt{2} - 1)R \cong 0{,}414\ R.$$

Тетраэдрические пустоты имеют координаты: 0, 0, 3/8; 0, 0, 5/8; 2/3, 1/3, 1/8; 2/3, 1/3, 7/8, т.е. общее число тетраэдрических пустот на ячейку равно четырем. Наибольшего размера атом, который можно поместить в эту пустоту, имеет радиус

$$r = (\sqrt{3/2} - 1)R \cong 0{,}225R.$$

Отношение числа атомов в элементарной ячейке к числу октаэдрических и тетраэдрических пустот равно 1:1:2; отношение размеров атомов и соответствующих пустот − 1:0,414:0,225, такое же, как и в ГЦК.

Большинство металлов с гексагональной плотно упакованной (ГПУ) структурой имеют отношение осей *c*/*a*, лежащее в интервале 1,57−1,63. Исключение составляют цинк и кадмий, для которых отношение осей соответственно равно 1,86 и 1,89.

Структурный тип алмаза (А4). Пространственная группа *Fd*3*m*. Решетка Бравэ − гранецентрированная, сингония − кубическая. Элементарная ячейка алмаза − ГЦК. Координаты атомов в элементарной ячейке: 0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2 ↻; 1/4, 1/4, 1/4; 1/4, 3/4, 3/4 ↻. Атомы углерода занимают вершины и центры граней элементарной ячейки, а также половину тетраэдрических пустот (рис. 1.54).

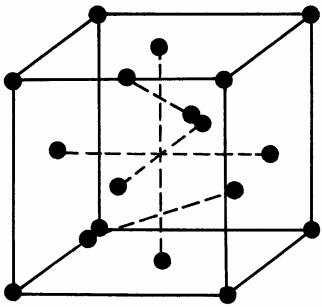


Рис. 1.54. Расположение атомов в структуре алмаза

Структуру алмаза можно представить в виде двух структур ГЦК, смещенных друг относительно друга на 1/4

вдоль телесной диагонали <111>. К.ч. = 12, число атомов в элементарной ячейке $Z = 8$. Координационный многогранник − тетраэдр. Структура алмаза обладает центром симметрии, расположенным на середине связи между двумя любыми соседними атомами.

К структурному типу алмаза относятся кристаллы кремния, германия, а также одна из модификаций олова (серое олово).

Известна гексагональная модификация алмаза − *лонсдейлит*. Его можно условно описать как двухслойную упаковку атомов углерода, в которой атомами же углерода заполнена половина тетраэдрических пустот.

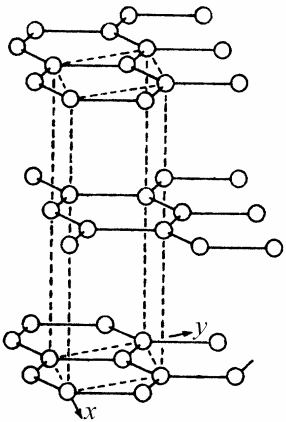


Рис. 1.55. Расположение атомов в структуре графита

Структурный тип графита (A9). Пространственная группа $P6_3/mmc$. Решетка Бравэ − примитивная, сингония − гексагональная. Координаты атомов: 0, 0, 0; 0, 0, 1/2; 2/3, 1/3, z; 1/3, 2/3, 1/2 + z, где величина $z = 0{,}01$ (рис. 1.55).

К.ч. = 3, число атомов в элементарной ячейке $Z = 4$, координационный многогранник − равносторонний треугольник. Степень заполнения пространства 16,9 %. Графит имеет слоистую структуру. Расстояние между атомами в слое 0,142 нм, что значительно меньше расстояния между слоями (0,339 нм). Внутри слоя действуют прочные ковалентные связи, между слоями − слабые ван-дер-ваальсовы связи.

В кристаллах со слоистой структурой очень сильно различие физических свойств вдоль и поперек главой оси симметрии. Так, в графите электропроводность вдоль оси c в 10^5 раз больше, чем в поперечных направлениях. Вследствие слоистости структуры кристаллы графита легко деформируются путем смещения вдоль плоскости (0001), что позволяет применять графит в качестве смазки.

Существует еще одна политипическая модификация графита − *ромбоэдрическая*, которая описывается пространственной группой $R\,\bar{3}\,m$ с трехслойной упаковкой.

В последние годы синтезированы кристаллы новых аллотропических форм углерода. Одной из таких форм является линейный полимер углерода − *карбин*.

Структурный тип β-вольфрама (A15). Пространственная группа *Pm*3*n*. Решетка Бравэ − примитивная, сингония − кубическая. Координаты атомов: W_I − 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2; W_{II} − 0, 1/4, 1/2; 0, 3/4, 1/2; 1/2, 0, 1/4; 1/2, 0, 3/4; 1/4, 1/2, 0; 3/4, 1/2, 0. В структуре различаются два сорта атомов (W_I и W_{II}) с различной координацией. Атом W_I окружен 12 атомами W_{II} ,атом W_{II} находится в следующей координации: $2W_{II} + 4W_I + 8W_{II}$ (рис. 1.56).

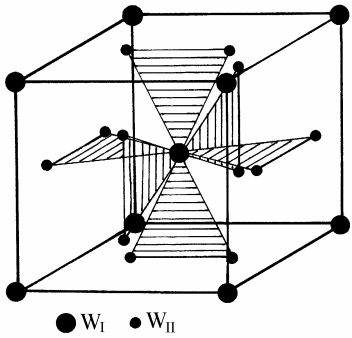


Рис. 1.56. Элементарная ячейка кристаллов, принадлежащих структурному типу β-вольфрама

Название структурного типа связано с ошибочным принятием оксида вольфрама WO_3 за β-фазу вольфрама.

В настоящее время интерес к этому структурному типу связан с тем, что ряд низкотемпературных сверхпроводников обладает структурой *A15*, например Nb_3Sn (T_c = 18,0 K), Nb_3Ge (T_c = 23 K).

1.4.3. Структурные типы соединений типа AB

Структурный тип каменной соли NaCl (B1). Пространственная группа *Fm*3*m*. Решетка Бравэ − гранецентрированная, сингония − кубическая. Элементарная ячейка NaCl − ГЦК. Анионы хлора занимают вершины и центры граней: 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0 ↻, т.е. находятся в узлах кубической гранецентрированной ячейки. Катионы натрия находятся на серединах ребер и в центре элементарной ячейки 1/2, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 0 ↻, заполняя все октаэдрические пустоты, а тетраэдрические остаются свободными (рис. 1.57).

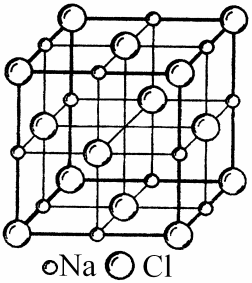


Рис. 1.57. Элементарная ячейка кристалла NaCl

Каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора, а каждый ион хлора − шестью ионами натрия:

$$\text{к. ч. } (Na_{Cl}) = \text{к.ч. } (Cl_{Na}) = 6.$$

Координационный многогранник − октаэдр. Во второй координационной сфере

$$\text{к. ч. } (Cl_{Cl}) = \text{к. ч. } (Na_{Na}) = 12.$$

Структурой типа NaCl обладают также оксиды переходных металлов TiO, MnO, FeO, NiO, нитриды и карбиды переходных подгрупп Ti и V.

Структурный тип хлорида цезия CsCl (B2). Пространственная группа *Pm*3*m*. Решетка Бравэ − примитивная, сингония − кубическая. Ионы хлора занимают вершины куба 0,0,0, а ионы цезия находятся в центре элементарной ячейки 1/2,1/2,1/2; к.ч. = 8, координационный многогранник − куб (рис. 1.58)

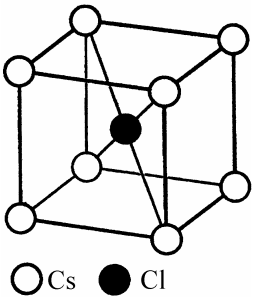


Рис. 1.58. Элементарная ячейка кристалла CsCl

Несмотря на близкое химическое родство соединений NaCl и CsCl, их структуры принципиально различны. Ионные структуры устойчивы, если каждый ион соприкасается только с противоположно заряженными ионами. Из простых геометрических соображений можно показать, что если отношение $r_к/r_а$ ($r_к$ − радиус катиона, $r_а$ − радиус аниона) находится в интервале 0,41−0,73, то устойчивым является координационный многогранник в виде октаэдра (к. ч. = 6), для отношения в интервале 0,73−1,0 − координационный многогранник в виде куба (к. ч. = 8).

Для NaCl r_{Na}/r_{Cl} = 0,98/1,81 = 0,54, что соответствует ГЦК структуре с к.ч. = 6.

Для CsCl r_{Cs}/r_{Cl} = 1,65/1,81 = 0,91, что соответствует ОЦК структуре с к.ч. = 6.

Структурному типу CsCl принадлежит много кристаллических структур бинарных соединений с близкими радиусами атомов.

Структурный тип цинковой обманки (сфалерита) ZnS (B3). Пространственная группа $F\bar{4}3m$. Решетка Бравэ − гранецентрированная, сингония − кубическая. Координаты атомов: Zn − 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0 ↻; S − 1/4, 1/4, 1/4; 3/4, 3/4, 1/4 ↻.

Структуру можно рассматривать как плотнейшую кубическую упаковку атомов серы. В половине тетраэдрических пустот находятся атомы Zn (рис. 1.59).

Координационный многогранник атомов цинка − тетраэдр, к.ч. = 4. Координационный многогранник атомов серы − также тетраэдр, к.ч. = 4.

У сфалерита нет центра симметрии, структура полярна.

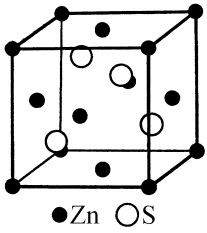


Рис. 1.59. Элементарная ячейка кристалла сфалерита

Структурный тип вюрцита ZnS (B4). Пространственная группа $P6_3mc$. Решетка Бравэ − примитивная, сингония − гексагональная. Координаты атомов: S − 0, 0, 0; 2/3, 1/3, 1/2; Zn − 2/3, 1/3, 1/8; 0, 0, 5/8.

Структуру можно рассматривать как плотнейшую гексагональную упаковку атомов серы, где в половине тетраэдрических пустот находятся атомы Zn (рис. 1.60). Координационные многогранники − правильные тетраэдры, к.ч. = 4.

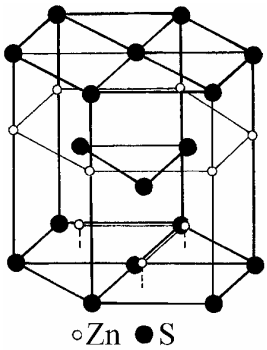


Рис. 1.60. Элементарная ячейка кристалла вюрцита

Структурный тип арсенида никеля NiAs (B8). Пространственная группа $P6_3mmc$. Решетка Бравэ − примитивная, сингония − гексагональная. Координаты атомов: Ni − 0, 0, 0; 0, 0, 1/2; As − 2/3, 1/3 ,1/4; 1/3, 2/3, 3/4, к.ч. = 6 ($NiAs_6$, $AsNi_6$), $Z = 2$.

Мышьяк образует плотнейшую гексагональную упаковку, в которой все октаэдрические пустоты заняты атомами никеля (рис. 1.61).

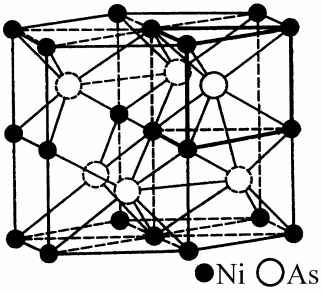


Рис. 1.61. Элементарная ячейка кристалла арсенида никеля

1.4.4. Структурные типы соединений типа AB_2

Структурный тип флюорита CaF_2 (C1). Пространственная группа *Fm*3*m*. Решетка Бравэ − гранецентрированная, сингония − кубическая. Ионы Ca^{2+} занимают вершины и центры граней кубической ячейки (рис. 1.62).

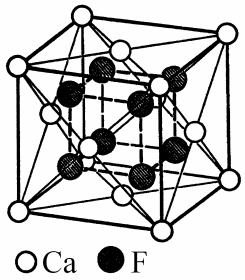


Рис. 1.62. Элементарная ячейка кристалла флюорита

Ионы F^- находятся в аналогичных позициях, занимая все тетраэдрические пустоты в решетке, образованной Ca^{2+}. Координаты атомов: Ca − 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0 ↻; F − 1/4, 1/4, 1/4; 3/4, 3/4, 3/4; 1/4, 1/4, 3/4 ↻; 3/4, 3/4, 1/4 ↻.

Каждый F^- окружен четырьмя Ca^{2+}, расположенными по вершинам правильного тетраэдра; в свою очередь, каждый Ca^{2+} находится внутри координационной сферы из восьми F^-, образующих куб.

Для F по Ca к.ч. = 4, а для Ca по F к.ч. = 8.

В структурном типе флюорита плотнейшую упаковку образуют не анионы (ионы фтора), а катионы (ионы кальция).

Существуют кристаллические структуры, которые формально соответствуют структурам флюорита с той лишь разницей, что плотнейшую упаковку образуют анионы, а катионы заполняют все тетраэдрические пустоты. Структура типа флюорита, в которой позиции катионов заняты анионами, а позиции анионов катионами, называется *антифлюоритовой*.

1.4.5. Структурные типы соединений типа $A_mB_nC_k$

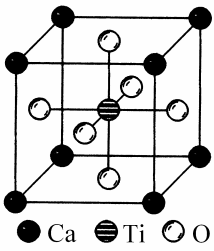


Рис. 1.63. Элементарная ячейка кристалла перовскита

Структурный тип перовскита $CaTiO_3$ ($E2_1$). Пространственная группа $Pm3m$. Решетка Бравэ − примитивная, сингония − кубическая. Координаты атомов: Ca − 0, 0, 0; Ti − 1/2,1/2,1/2; O − 1/2,1/2, 1/2 ↻. Атомы Ca расположены в вершинах, Ti − в центре, O − в центрах грани элементарной ячейки. Координационные числа: Ti по O − к.ч. = 6, O по Ti − к.ч. = 2, Ca по O − к.ч. = 12, O по Ca − к.ч. = 4 (рис. 1.63).

Рентгеноструктурные исследования последних лет показали, что реальная кристаллическая структура $CaTiO_3$ имеет отклонения от кубической сингонии и поэтому называется «псевдокубической». Строго говоря она всего лишь ромбическая с пространственной группой $Pcmn$.

Структуру перовскита имеют недавно открытые высокотемпературные сверхпроводники:

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (T_C = 93 K),

$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ (T_C = 94 K),

$Tl_2Ba_2Ca_2\ Cu_3O_{10+x}$ (T_C = 125 K),

$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ (T_C = 133 K).

1.4.6. Сверхструктуры в твердых растворах замещения

Твердыми растворами называют такие твердые фазы, в которых могут изменяться соотношения между компонентами. Существуют три структурных типа твердых растворов: *замещения*, *внедрения*, *вычитания*.

В твердых растворах замещения атомы растворенного элемента замещают атомы растворителя, распределяясь среди них хаотически. В кристаллах твердых растворов внедрения атомы растворенного элемента (H, C, N, O, B) располагаются в октаэдрических или тетраэдрических пустотах металлической матрицы. Твердые растворы вычитания (растворы с дефектной структурой) образуются

лишь на основе химических соединений. В таких твердых растворах некоторые позиции атомов (ионов) недостаточного компонента оказываются вакантными.

При образовании твердых растворов замещения, как правило, растворение элементов с меньшим атомным радиусом, чем атомный радиус растворителя, вызывает уменьшение периода решетки, при растворении же элементов с большим атомным радиусом период решетки возрастает. В твердых растворах замещения с неограниченной растворимостью период решетки a в соответствии с *законом Вегарда* изменяется линейно − пропорционально изменению содержания компонентов в сплаве:

$$a = a_1 + (a_2 - a_1)c_2 = a_1c_1 + a_2\,c_2, \qquad (1.102)$$

где a_1 и a_2, c_1 и c_2 − периоды решетки и атомные доли компонентов.

В некоторых случаях наблюдается упорядочение твердых растворов замещения. Тогда на рентгенограммах появляются дополнительные, *сверхструктурные линии*, что свидетельствует об упорядоченном расположении атомов в структуре или о появлении *сверхструктуры* (*сверхрешетки*).

Рассмотрим сверхструктуры в ГЦК кристаллах.

Сверхструктура Cu_3Au. В неупорядоченном состоянии при повышенных температурах сплав Cu_3Au характеризуется ГЦК решеткой с пространственной группой $Fm\,\overline{3}\,m$. При отжиге ниже критической температуры ~ 390 °С образуется сверхструктура $L1_2$. Координаты атомов: Au − 0, 0, 0; Cu − 1/2, 1/2, 0 ↻, пространственная группа − $Pm\,\overline{3}\,m$ (рис. 1.64,*а*).

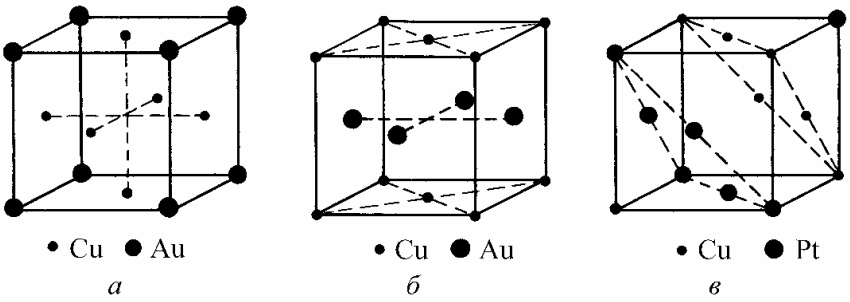


Рис. 1.64. Сверхструктуры в ГЦК кристаллах:
а − Cu_3Au; *б* − CuAuI; *в* − CuPt

Сверхструктура CuAuI . В сплаве стехиометрического состава CuAu упорядоченное состояние возникает при температуре ~ 385 °С со сверхструктурой $L1_0$. Координаты атомов: Cu − 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0; Au 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 0; пространственная группа − *P4*/*mmm* (рис1.64,*б*).

Сверхструктура CuPt. В сплаве CuPt разупорядоченная ГЦК структура в определенных условиях переходит в упорядоченную по плоскости (111) с ромбоэдрическими искажениями (структурный тип $L1_1$) (рис. 1.64,*в*).

Сверхструктура с большим периодом. Сплав CuAu имеет сверхструктуру CuAuII, элементарную ячейку которой можно представить в виде ряда из десяти тетрагональных ячеек CuAuI вдоль направления *b* (рис. 1.65).

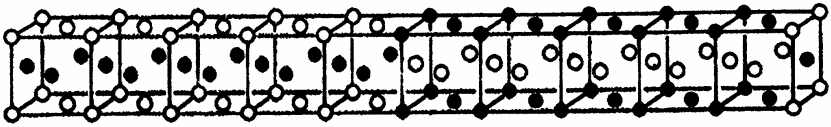


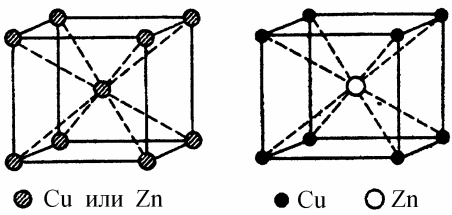
Рис. 1.65. Сверхструктура CuAuII с большим периодом

Причем в пределах одной половины длинной трансляции (периода) элементарной ячейки все плоскости (001) заполнены атомами золота, на второй половине периода − атомами меди. Таким образом, на половине длинной трансляции элементарной ячейки образуется *антифазная граница*. Данную структуру можно охарактеризовать как *одномерную длиннопериодическую сверхструктуру*.

Теперь перейдем к сверхструктурам на основе ОЦК решетки.

Сверхструктура β-латуни существует в эквиатомном сплаве CuZn при температуре ниже 465 °С (структурный тип $L2_0$). Структура из $Im\,\bar{3}\,m$ переходит в $Pm\,\bar{3}\,m$ (рис. 1.66).

Рис. 1.66. Сверхструктура β-латуни



Сверхструктуры Fe_3Al, FeAl, Cu_2MnAl. ОЦК ячейка с удвоенным периодом имеет 8 смежных ОЦК ячеек. Атомы в центрах ячеек обозначают как *X* с координатами 1/2, 1/2, 1/2; 3/2, 3/2, 1/2; 3/2, 1/2, 3/2; 1/2, 3/2, 3/2 и *Y* с координатами 3/2, 1/2, 1/2; 1/2, 3/2, 1/2; 1/2, 1/2, 3/2; 3/2, 3/2, 3/2 (рис. 1.67).

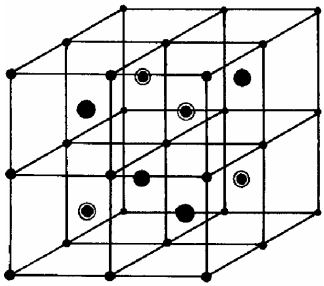


Рис. 1.67. Сверхструктура Fe_3Al

В сверхструктуре Fe_3Al атомы Fe занимают вершины ОЦК ячеек и *X* позиции, а атомы Al − *Y* позиции. В сверхструктуре FeAl атомы Fe занимают вершины ОЦК ячеек, а атомы Al − *X* и *Y* позиции. В сверхструктуре Cu_2MnAl (*сплав Гейслера*) атомы Cu занимают вершины ОЦК ячеек, атомы Mn − *X* позиции, а атомы Al − *Y* позиции. Сплав Гейслера в упорядоченном состоянии обладает ферромагнитными свойствами.

1.4.7. Структура фуллеренов, фуллеритов и квазикристаллов

При лазерном испарении графита в струе гелия образуются устойчивые молекулы, состоящие из большого четного числа атомов углерода. Наиболее простые молекулы содержат 60 или 70 атомов. Исследования показали, что форма молекул C_{60} оказалась сходной с ячеистыми куполами, спроектированными американским архитектором Фуллером, за что обнаруженные молекулы были названы *фуллеренами*.

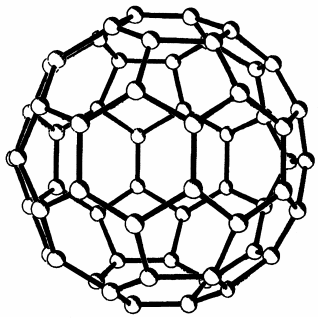


Рис. 1.68. Молекула фуллерена

Молекула фуллерена обладает икосаэдрической симметрией. Атомы в молекуле C_{60} занимают вершины многогранника, состоящего из 20 шестиугольников и 12 правильных пятиугольников (рис. 1.68). Оси пятого порядка проходят через центры пятиугольных граней.

Молекулу фуллерена можно характеризовать сферой радиусом R , описанной около нее, причем все атомы молекулы находятся на одинаковом расстоянии R от геометрического центра молекулы. Для молекулы C_{60} радиус R = 0,357 нм. Квантово-механические расчеты показали, что валентные электроны атомов почти равномерно распределены по сферическому слою с радиусом R и толщиной примерно $8a_0$, где a_0 − боровский радиус, равный 0,0529 нм. Экспериментально установлено, что в центре молекулы C_{60} имеется практически свободная от электронов полость радиусом около $2a_0$. Данная особенность делает молекулы фуллерена уникальным средством для упаковки и транспортировки отдельных атомов и молекул.

Молекулы C_{60}, C_{70} могут образовывать кристаллы, которые получили название *фуллеритов*. Фуллерит C_{60} при комнатной температуре имеет ГЦК решетку с параметром a = 1,417 нм, причем радиус октаэдрических пор равен $r_{окт}$ = 0,207 нм, а тетраэдрических − $r_{тетр}$ = 0,112 нм. Фуллерит C_{70} имеет несколько модификаций: ГЦК с a = 1,501 нм и ГПУ с a = 1,501 нм и c = 1,718 нм.

В последние годы были получены структуры, в которых графитовый слой образует протяженные структуры в вид полого цилиндра. Такие структуры были названы *углеродными нанотрубками.* Диаметр таких трубок обычно составляет единицы нанометров, длина же достигает десятков микрометров. Нанотрубки обладают высокой механической прочностью, являются хорошими проводниками тепла, а наблюдаемая максимальная плотность тока при комнатной температуре превышает на два порядка достигнутую плотность тока в сверхпроводниках.

В 1984 г. при быстрой закалке со скоростью ~ 10^6 К/с сплава Al−(14−20) ат.% Mn обнаружена дифракционная картина, показывающая наличие поворотной оси пятого порядка. Указанная структура названа *шехтманитом*. К настоящему времени открыто более 200 подобных сплавов, названных *квазикристаллами*, некоторые из которых имеют оси симметрии восьмого, десятого, двенадцатого и т.д. порядков, запрещенные для кристаллов.

Представление о строении квазикристаллов можно получить из рассмотрения одномерных и двумерных структур. Можно создать одномерную цепочку атомов с иррациональными координатами,

определяемыми какой-либо функциональной зависимостью. Отсутствие трансляционной симметрии в этом случае вызвано не с хаотическим смещением атомов (что характерно для аморфных структур), а характером повторяемости, определяемой функциональной зависимостью. Отсутствие случайных смещений атомов приводит к тому, что данное нетрансляционное упорядочение дает дифракционную картину, обладающую резкими максимумами.

Наиболее широкое распространение в решении задачи строения реальных квазикристаллических структур получил проекционный метод. Для построения модели трехмерного квазикристалла используется решетка в гипотетическом шестимерном пространстве и трехмерное подпространство, иррационально ориентированное к шестимерной решетке. Узлы решетки, близкие к подпространству, проецируются в него, и эта модель представляет собой модель регулярного квазикристалла.

В двухмерном случае удобной моделью квазикристалла является паркет Пенроуза. В мозаике Пенроуза требуются только две фигуры для замощения всей плоскости без пустот и пересечения фигур. Это два ромба с внутренними углами: тонкий ромб с углами 36° и 144° и толстый − с углами 72° и 108° (рис. 1.69)

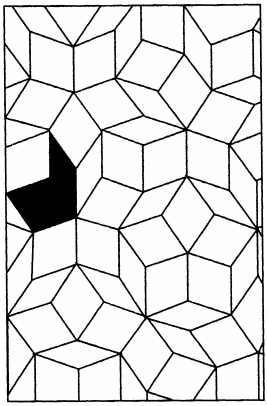


Рис. 1.69. Мозаика Пенроуза

Интересно, что в бесконечной мозаике отношение числа толстых ромбов к числу тонких ромбов равно точно величине золотого сечения $\tau = (\sqrt{5}+1)/2 = 1{,}618034\ldots$ Так как τ − иррациональное число, то мозаика Пенроуза не является двухмерным кристаллом. Анализ рассеяния рентгеновских лучей на структуре с атомами, расположенными в вершинах фигур мозаики Пенроуза, показал наличие в дифракционной картине поворотной оси пятого порядка.

Квазикристаллы, как правило, состоят из атомов металлов. Но физические свойства квазикристаллов отличаются от свойств металлических сплавов. Электросопротивление металлов увеличивается при возрастании температуры, концентрации примесей, струк-

турных дефектов. Квазикристаллы не изоляторы и не полупроводники, но в отличие от металлов их электросопротивление при низких температурах аномально велико, уменьшается с ростом температуры и возрастает по мере увеличения структурного порядка и отжига дефектов (длительный нагрев, устраняющий дефекты).

Интересны упругие и пластические свойства квазикристаллов. Упругие модули квазикристаллов меньше по величине, чем модули близких по составу кристаллических фаз. По упругим свойствам квазикристаллы гораздо ближе к аморфным металлам, чем к кристаллам. Пониженное значение упругих модулей указывает на более слабое межатомное взаимодействие, и, на первый взгляд, квазикристаллы должны легче деформироваться, чем их кристаллические аналоги. Однако высокое сопротивление движению дислокаций в квазикристалле делает их менее пластичными и, соответственно, реальными кандидатами на роль эффективных упрочнителей в сплавах.

В большинстве синтезированных квазикристаллов рентгеновскими дифракционными методами обнаружены структуры с икосаэдрической симметрией. Кроме того, созданы квазикристаллы с поворотной симметрией 8-го, 10-го и 12-го порядков.

1.4.8. Структура поверхности

Одно из главных направлений в современных исследованиях материалов связано с изучением структуры поверхностных слоев. Это объясняется тем, что поверхность и приповерхностные области определяют многие механические и химические свойства твердых тел: коррозию, трение, износ, адгезию, хрупкость.

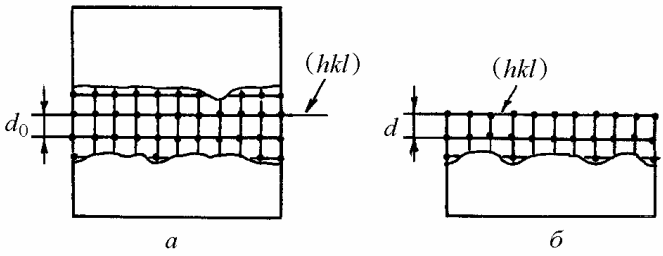


Рис. 1.70. Схема получения чистой поверхности:
а − исходный кристалл; *б* − обнаженная поверхность

Простейшим способом получения чистой поверхности является метод отсечения (рис. 1.70).

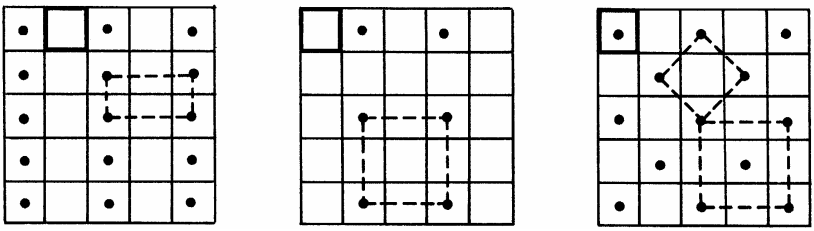
В монокристалле проводится плоскость (*hkl*), верхняя часть кристалла отбрасывается, обнажая выбранную плоскость. Вследствие нарушений связей на поверхности и в приповерхностном слое идут релаксационные процессы.

Релаксация и реконструкция поверхности. Релаксация поверхности связана с изменением межплоскостного расстояния в приповерхностном слое толщиной в несколько монослоев. Для выбранной плоскости (*hkl*) в массивном монокристалле межплоскостное расстояние равно d_0, а на поверхности − $d \neq d_0$.

Процесс реконструкции приводит к изменению структуры поверхности из-за перестройки поверхностных атомов и появления на поверхности *адсорбированных* атомов. Процесс реконструкции поверхности связан с образованием новой периодичности на поверхности. Кристаллографической характеристикой структуры поверхности является стандартное выражение:

$$\text{M}(hkl)\text{–}(n\times m)\text{C}, \qquad (1.103)$$

где M − символ химического элемента, у которого обнажена плоскость (*hkl*), (*n*×*m*) − новая периодичность на поверхности, C − символ химического элемента, адсорбированного поверхностью. Числа *n* и *m* показывают, во сколько раз больше новая периодичность по *a* и *b*. Некоторые примеры структуры поверхности приведены на рис. 1.71.



а *б* *в*

Рис. 1.71. Реконструкция поверхности:
а − структура (2×1); *б* − структура (2×2);
в − структура ($\sqrt{2}\times\sqrt{2}$)R45 или $C(2\times2)$

Так, структура (2×2) встречается у никеля при обнажении грани (111) при наличии кислорода: Ni(111)–(2×2)O. Структура поверхности (110) вольфрама записывается как W(110)–C(9×5)CO; ячейка Бравэ − центрированная прямоугольная. У кремния чистая поверхность (100) имеет структуру (2×1), а при наличии адсорбированного водорода восстанавливается прежняя периодичность (1×1): Si(100)–(1×1)H.

В табл. 1.5 приведены некоторые данные о реконструкции и релаксации чистых металлических поверхностей в ГЦК кристаллах.

Таблица 1.5

Структура чистых металлических поверхностей

ГЦК	Поверхность		
	(100)	(110)	(111)
Реконструкция	Al(100)–($\sqrt{2}\times\sqrt{2}$) Au(100)–(20×5)	Al(110)–(5×1) Au(110)–(1×2)	Au(111)–($\sqrt{3}\times5$)
Релаксация	Ni ~ + 2,5%	Ni ~ – 5% Al ~ –5 ÷ 10% Cu ~ – 10%	Ni ~ – 1% Al ~ + 2,5%

Данных о структуре поверхности тугоплавких ОЦК кристаллов пока немного: Cr(100)–($\sqrt{2}\times\sqrt{2}$), Mo(100)–($\sqrt{2}\times\sqrt{2}$), W(100)–($\sqrt{2}\times\sqrt{2}$), V(100)–(5×1). Релаксация поверхности (100) связана со сжатием на ~ 5 ÷ 10% для W, на ~ 11% для Mo, на ~ 1,4% для Fe, релаксация поверхности (110) незначительна, а поверхность (111) для Fe связана со сжатием на ~ 15%.

Изучение структуры поверхности проводят с помощью дифракции медленных электронов с энергией ~ 10−100 эВ.

1.5. Физические свойства кристаллов

Изучением физических свойств кристаллов занимается специальный раздел кристаллографии − кристаллофизика. Математический аппарат кристаллофизики основан на тензорном исчислении и на теории групп. Вследствие макроскопических свойств (однородности, симметрии и анизотропии) в кристаллах обнаруживается ряд свойств, невозможных в изотропных телах. Задачей кристаллофизики является установление влияния симметрии на физические

свойства кристаллов, а также изучение влияния внешних воздействий на свойства кристаллов.

1.5.1. Принцип симметрии в кристаллофизике

Поскольку для любого макроскопического свойства кристалл рассматривается как однородная среда, то совершенно несущественны различия между простыми и винтовыми осями, между зеркальными плоскостями и плоскостями скользящего отражения. Таким образом, симметрия макроскопических свойств кристаллов определяется не пространственной, а точечной группой симметрии кристалла. Это соответствует известному *принципу Неймана*, современная формулировка которого гласит: «*Элементы симметрии любого физического свойства кристалла должны включать элементы симметрии точечной группы кристалла»*.

На языке теории групп принцип Неймана означает, что группа симметрии любого свойства кристалла включает в себя группу симметрии самого кристалла, т.е. группа симметрии кристалла либо совпадает с группой симметрии свойства, либо является подгруппой последней:

$$G_{\text{свойства}} \supseteq G_{\text{кристала}}, \qquad (1.104)$$

и симметрия физического свойства не ниже симметрии кристалла.

Соотношению (1.104) должна удовлетворять группа симметрии любого свойства кристалла. Если рассмотреть достаточно обширный набор различных свойств некоторого кристалла, то единственными общими элементами симметрии всех свойств, входящих в этот набор, окажутся элементы симметрии точечной группы кристалла. Таким образом, точечная группа кристалла оказывается пересечением (общей частью) групп симметрии всевозможных свойств этого кристалла.

Если на кристалл накладывается физическое воздействие, обладающее определенной симметрией, то симметрия такого кристалла, находящегося в поле воздействия, изменяется и может быть определена при помощи *принципа суперпозиции Кюри*.

Кристалл, находящийся под влиянием внешнего воздействия, сохраняет лишь те элементы симметрии, которые являются общи-

ми для кристалла без воздействия и для воздействия без кристалла. Кристалл под внешним воздействием изменяет свою точечную симметрию так, что сохраняет лишь элементы симметрии, общие с элементами симметрии воздействия. Иными словами, точечная группа симметрии кристалла $G_{кр}$ в результате воздействия переходит в $G_{кр.возд}$ − высшую общую подгруппу групп симметрии кристалла $G_{кр}$ и воздействия $G_{возд}$ при заданной взаимной ориентации элементов симметрии этих групп, т.е. $G_{кр.возд}$ есть пересечение групп $G_{кр}$ и $G_{возд}$:

$$G_{кр.\ возд} = G_{кр} \bigcap G_{возд}. \qquad (1.105)$$

Для определения симметрии результирующего явления важна не только симметрия взаимодействующих явлений, но и взаимное расположение их элементов симметрии. При решении такого рода задач удобно пользоваться стереографическими проекциями точечных групп симметрии кристаллов.

Рассмотрим, например, воздействие одноосного механического растягивающего усилия на кристалл класса $m\bar{3}m$. Растягивающее усилие относится к одной из предельных групп симметрии Кюри ∞/mmm, т.е. симметрии покоящегося цилиндра. Если это усилие направлено вдоль одной из осей *4*, то, как видно из рис. 1.72, сохраняются лишь общие элементы симметрии: одна ось *4*, четыре поперечные оси *2*, четыре продольные и одна поперечная плоскости *m* и центр симметрии. В результате кубический кристалл $m\bar{3}m$ под действием механического растяжения вдоль оси *4* приобретает свойства тетрагонального кристалла класса $4/mmm$.

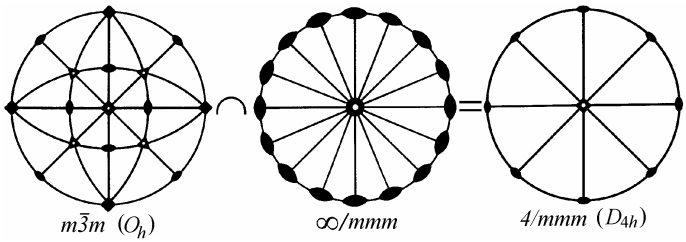


Рис. 1.72. Изменение симметрии кристалла $m\bar{3}m$ под действием одноосного растяжения вдоль [100]

Если к тому же кристаллу приложить то же усилие вдоль одной из его осей *3*, то останутся только общие элементы симметрии: ось *3*, три продольные плоскости симметрии *m*, три поперечные оси *2* и центр симметрии, т.е. кристалл станет тригональным класса $\overline{3}\,m$.

Действие электрического поля повлияет на симметрию кристалла не так, как действие механического напряжения, потому что симметрия электрического поля и механического усилия различны. Симметрию однородного электрического поля можно изобразить как симметрию неподвижного конуса ∞m. Под действием электрического поля вдоль оси *4* кристалл $m\,\overline{3}\,m$ переходит в кристалл класса *4mm* (рис. 1.73), а под действием электрического поля вдоль оси *3* − в *3m*.

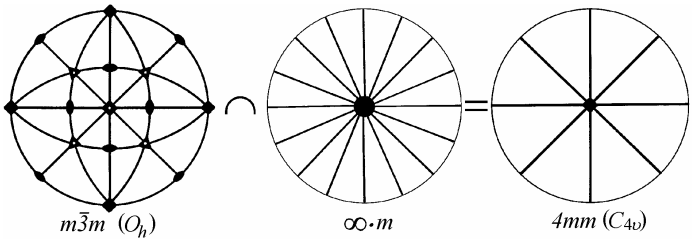


Рис. 1.73. Изменение симметрии кристалла $m\,\overline{3}\,m$ под действием электрического поля вдоль [100]

Заметим, что принцип суперпозиции симметрии нельзя применить для решения обратного вопроса, т.е. по симметрии результирующего явления нельзя судить о симметрии вызвавших его причин.

Иногда используют *обобщенный принцип суперпозиции Кюри*: *когда несколько различных явлений природы накладываются друг на друга, образуя одну систему, их диссиметрии складываются.* Под диссимметрией, по А.В. Шубникову, следует понимать отсутствующие элементы симметрии.

1.5.2. Тензорное описание физических свойств кристаллов

Кристаллофизические системы координат. Для описания физических свойств кристаллов используют правую прямоугольную

систему координат. Для кубической, тетрагональной и ромбической сингоний оси этой кристаллофизической системы координат x_1, x_2, x_3 совпадают с кристаллографическими осями x, y, z. Для остальных сингоний кристаллофизические оси ориентированы относительно кристаллографических по правилам стандартной установки (табл. 1.5)

Таблица 1.5

Правила кристаллофизической установки

Сингония	Ось x_1	Ось x_2	Ось x_3
Триклинная	В плоскости, перпендикулярной направлению [001]		[001]
Моноклинная	В плоскости (100)	[010]	[001]
Ромбическая	[100]	[010]	[001]
Тетрагональная	[100]	[010]	[001]
Тригональная и гексагональная	$[2\,\bar{1}\,\bar{1}\,0]$	$[01\,\bar{1}\,0]$	[0001]
Кубическая	[100]	[010]	[001]

Когда на кристалл оказывается воздействие и возникает ответное явление (эффект), физическое свойство кристалла появляется в виде соотношения

$$\textit{Явление (эффект)} = \textit{свойство} \times \textit{воздействие.} \qquad (1.106)$$

Если воздействие и вызванное им явление изотропны, то и соответствующее свойство кристалла изотропно, т.е. скалярно. Скалярные величины (тензоры нулевого ранга) не меняются при переходе от одной системы координат к другой. Таковы, например, масса, плотность, температура, теплоемкость, внутренняя энергия, энтропия.

Если при изотропном (скалярном) воздействии на кристалл возникающее явление имеет векторный характер, то соответствующее свойство кристалла − векторное. Так, в кристаллах 10 полярных классов возможен пироэлектрический эффект: под действием однородного изменения температуры (скалярное воздействие) кристалл электризуется; возникающее электрическое поле характеризуется вектором поляризации $\boldsymbol{P}$. В соответствии с соотношением

(1.106) физическое свойство задается векторной величиной коэффициента пироэлектрического эффекта.

Свойства кристалла, связывающие воздействие и явления по схеме (1.106), могут описываться также тензорами второго, третьего и четвертого рангов.

Тензор второго ранга $\boldsymbol{A}$ имеет девять (3^2) независимых компонентов A_{ij}. При переходе от прямоугольной системы координат x_1, x_2, x_3 к новой прямоугольной системе x_1', x_2', x_3', повернутой на угол φ и имеющей общее начало, компоненты тензора второго ранга преобразуются по закону

$$A'_{kl} = \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} c_{ki} c_{lj} A_{ij}. \qquad (1.107)$$

Введем следующее правило суммирования (по Эйнштейну): *если в одном и том же члене индекс повторяется дважды, то автоматически подразумевается суммирование по этому индексу.* Теперь соотношение (1.107) имеет вид

$$A'_{kl} = c_{ki} c_{lj} A_{ij}. \qquad (1.108)$$

Тензор $\boldsymbol{A}$ симметричен, если $A_{ij} = A_{ji}$, и антисимметричен, если $A_{ij} = -A_{ji}$.

Такие физические свойства кристалла, как удельная электропроводность, удельное электросопротивление, коэффициенты теплопроводности, тепловое сопротивление, диэлектрические проницаемость и восприимчивость, магнитные проницаемость и восприимчивость являются симметричными тензорами второго ранга.

Тензорные свойства проявляются также при тензорных воздействиях. Так, к тензорам третьего ранга относится коэффициент Холла, а к тензорам четвертого ранга − коэффициенты упругости, магнитострикции. Тензор четвертого ранга имеет $3^4 = 81$ независимую компоненту. Однако число компонентов тензора упругости из-за симметрии тензоров деформации и напряжения сокращается с 81 до 36, а из-за термодинамических соображений число их уменьшается до 21. Дальнейшее уменьшение связано с симметрией кристалла, так что в кубической сингонии их всего три.

1.5.3. Влияние симметрии кристалла на его свойства, описываемые тензорами второго ранга

Симметрия физического свойства в соответствии с принципом Неймана не ниже симметрии кристалла. Но симметрия свойства, описываемого тензором второго ранга, всегда выше на центр симметрии. Рассмотрим это на примере тензора удельной электропроводности.

Тензор удельной электропроводности $\boldsymbol{\sigma}$ появляется, когда к кристаллу приложено электрическое поле, заданное вектором $\boldsymbol{E}$, и по проводнику течет ток с плотностью $\boldsymbol{j}$:

$$\boldsymbol{j} = \boldsymbol{\sigma}\,\boldsymbol{E} \quad \text{или} \quad \begin{aligned} j_1 &= \sigma_{11}E_1 + \sigma_{12}E_2 + \sigma_{13}E_3 \\ j_2 &= \sigma_{12}E_1 + \sigma_{22}E_2 + \sigma_{23}E_3 \\ j_3 &= \sigma_{13}E_1 + \sigma_{23}E_2 + \sigma_{33}E_3 \end{aligned}, \tag{1.109}$$

где $\boldsymbol{\sigma}_{ij}$ − компоненты тензора $\boldsymbol{\sigma}$. При изменении направлений векторов $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{j}$ компоненты $\boldsymbol{\sigma}_{ij}$ остаются неизменными, т.е. тензор $\boldsymbol{\sigma}$ обладает центром симметрии.

Все свойства, описываемые тензорами второго ранга, являются центросимметричными.

В триклинных кристаллах симметричный тензор второго ранга имеет 6 независимых коэффициентов.

Если в кристалле появляется поворотная ось второго порядка вокруг оси y, задаваемая поворотной матрицей C_{2y}, то компоненты тензора $\boldsymbol{\sigma}$ преобразуются в $\boldsymbol{\sigma}'$ как

$$\boldsymbol{\sigma}' = C_{2y}\boldsymbol{\sigma}\,C_{2y}^{-1} \tag{1.110}$$

или

$$\begin{pmatrix} \sigma'_{11} & \sigma'_{12} & \sigma'_{13} \\ \sigma'_{12} & \sigma'_{22} & \sigma'_{23} \\ \sigma'_{13} & \sigma'_{23} & \sigma'_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

т.е.

$$\begin{pmatrix} \sigma'_{11} & \sigma'_{12} & \sigma'_{13} \\ \sigma'_{12} & \sigma'_{22} & \sigma'_{23} \\ \sigma'_{13} & \sigma'_{23} & \sigma'_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & -\sigma_{12} & \sigma_{13} \\ -\sigma_{12} & \sigma_{22} & -\sigma_{23} \\ \sigma_{13} & -\sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix}. \tag{1.111}$$

Поскольку тензор **σ** инвариантен относительно преобразования симметрии C_{2y}, то $\boldsymbol{\sigma}' = C_{2y}\boldsymbol{\sigma}C_{2y}^{-1} = \boldsymbol{\sigma}$ и, как видно из (1.111), $\sigma_{12} = -\sigma_{12}$, $\sigma_{23} = -\sigma_{23}$, что может быть при условии $\sigma_{12} = \sigma_{23} = 0$.

Таким образом, в моноклинных кристаллах симметричные тензоры второго ранга имеют четыре независимых коэффициента σ_{11}, σ_{22}, σ_{33}, σ_{13}.

В ромбических кристаллах из-за осей C_{2x} и C_{2z} остаются три коэффициента σ_{11}, σ_{22}, σ_{33}.

Для кубических кристаллов с точечной группой $T(23)$ из-за оси третьего порядка $C_3^{[111]}$ можно записать соотношение типа (1.110):

$$\sigma' = C_3^{[111]}\sigma C_3^{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]} \tag{1.112}$$

или

$$\begin{pmatrix} \sigma'_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma'_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma'_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

т.е.

$$\begin{pmatrix} \sigma'_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma'_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma'_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{22} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{33} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{11} \end{pmatrix}. \tag{1.113}$$

Теперь $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma$, т.е. в кубических кристаллах симметричный тензор второго ранга имеет один независимый коэффициент.

Тензоры в зависимости от их отношения к объекту бывают двух различных типов: тензоры, описывающие свойства кристалла, т.е. соотношения между измеряемыми величинами, − так называемые *материальные тензоры* и тензоры, описывающие воздействие на кристалл и его реакцию, − так называемые *полевые тензоры*.

Симметрия материальных тензоров должна в соответствии с принципом Неймана согласовываться с симметрией кристалла. В противоположность материальным тензорам симметрия полевых тензоров не связана с симметрией кристалла. Например, можно к кристаллу любой симметрии приложить как угодно ориентированное электрическое поле (полярный вектор) или механическое напряжение (симметричный полярный тензор 2-го ранга); точно так-

же можно задать в кристалле любой симметрии любую компоненту деформации. Следует, однако, учитывать, что, задавая произвольное механическое напряжение (деформацию), реакцию в виде деформации (напряжения) получим уже зависящей от симметрии кристалла, так как она определяется упругими свойствами.

Таблица 1.6

Влияние кристаллографической симметрии на свойства, описываемые симметричными тензорами второго ранга

Сингония	Число независимых компонентов	Независимые компоненты
Триклинная	6	$\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{23}$
Моноклинная	4	$\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{13}$
Ромбическая	3	$\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$
Тригональная	2	$\sigma_{11} = \sigma_{22}, \sigma_{33}$
Гексагональная	2	$\sigma_{11} = \sigma_{22}, \sigma_{33}$
Тетрагональная	2	$\sigma_{11} = \sigma_{22}, \sigma_{33}$
Кубическая	1	$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma$

1.5.4. Упругие свойства кристаллов

Основным законом теории упругости твердых тел в области малых деформаций является *закон Гука.* Для изотропных тел закон Гука выражается соотношениями

$$\sigma = c\varepsilon, \qquad (1.114)$$

где σ − напряжение, ε − деформация, c − жесткость (используются также названия модуль Юнга, константа упругой жесткости) или

$$\varepsilon = s\sigma, \qquad (1.115)$$

где s − податливость или константа упругой податливости, причем $s = 1/c$.

Напряжение называют *однородным*, если силы, действующие на поверхность части тела определенной формы и ориентации, не зависят от положения этой части в теле. Состояние тела с однородными напряжениями называется *однородным напряженным состоянием*, которое задается симметричным тензором второго ранга σ_{ij}, компоненты которого σ_{11}, σ_{22}, σ_{33} называются *нормальными напряжениями*, остальные − *касательными напряжениями* или *сдви-*

говыми компонентами напряжений. Симметричный тензор σ_{ij} можно привести к главным осям, при этом сдвиговые компоненты напряжений исчезают и остаются *главные напряжения* σ_1, σ_2, σ_3.

Основными видами деформации являются продольная (удлинение и укорочение) и сдвиговая деформация. *Удлинение* (*укорочение*) определяется как отношение изменения длины тела (отрезка) к его исходной длине:

$$e_{11} = \frac{\Delta u_1}{\Delta x_1}. \tag{1.116}$$

Сдвиговой деформацией (деформацией сдвига) называется относительное смещение одной части тела относительно другой вдоль некоторой плоскости. Величина сдвиговой деформации определяется как отношение перемещения к расстоянию до этой плоскости

$$e_{12} = \frac{\Delta u_1}{\Delta x_2} = \mathrm{tg}\alpha. \tag{1.117}$$

Другими словами, сдвиг можно рассматривать как меру изменения угла между двумя прямыми линиями, произвольно ориентированными в деформируемом теле.

Деформация в точке определяется выражением

$$e = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}, \tag{1.118}$$

откуда $\mathrm{d}u = e\mathrm{d}x$.

Рассмотрим деформацию отрезка в плоскости. Пусть отрезок PQ, лежащий в плоскости (x_1x_2), после деформации превращается в отрезок $P'Q'$. Координаты точки $P - (x_1, x_2)$, а точки $P' - (x_1 + u_1, x_2 + u_2)$. Компоненты вектора смещения точки $P - \boldsymbol{u} = \boldsymbol{PP'} = (u_1, u_2)$. Координаты точки $Q - (x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2)$. Компоненты вектора смещения точки $Q - \boldsymbol{QQ'} = (u_1 + \Delta u_1, u_2 + \Delta u_2)$. Легко видеть, что

$$\Delta u_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x_1}\Delta x_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2}\Delta x_2, \tag{1.119}$$

$$\Delta u_2 = \frac{\partial u_2}{\partial x_1}\Delta x_1 + \frac{\partial u_2}{\partial x_2}\Delta x_2. \tag{1.120}$$

Вводя обозначения, $\frac{\partial u_1}{\partial x_2} = u_{12}$, $\frac{\partial u_2}{\partial x_1} = u_{21}$, $\frac{\partial u_2}{\partial x_2} = u_{22}$, можно записать (1.119) и (1.120) в общем виде

$$\Delta u_i = u_{ij}\Delta x_j \,. \qquad (1.121)$$

Поскольку Δu_i и Δx_j − векторы, то связывающие их коэффициенты u_{ij} образуют полярный тензор 2-го ранга, называемый *тензором упругой дисторсии*.

Представим тензор упругой дисторсии в виде суммы симметричного и антисимметричного тензоров:

$$u_{ij} = \frac{1}{2}\left(u_{ij} + u_{ji}\right) + \frac{1}{2}\left(u_{ij} - u_{ji}\right). \qquad (1.122)$$

Теперь $\varepsilon_{ij} = ½(u_{ij} + u_{ji})$ определяет полярный тензор, называемый *тензором деформации*, а $\omega_{ij} = ½(u_{ij} - u_{ji})$ аксиальный вектор, называемый *тензором поворотов*. Геометрическая интерпретация уравнения (1.122) дана на рис. 1.74.

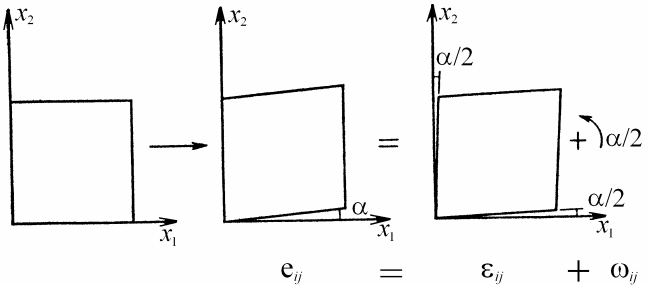


Рис. 1.74. Геометрическая интерпретация уравнения (1.122)

Вследствие симметричности тензора ε_{ij} его можно привести к главным осям:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \to \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix}, \qquad (1.123)$$

где ε_{11}, ε_{22}, ε_{33} − компоненты деформации сжатия или растяжения, а остальные ε_{ij} − компоненты сдвиговой деформации; ε_1, ε_2, ε_3 − главные деформации.

Тензор поворотов ω_{ij} имеет вид

$$\begin{pmatrix} 0 & -\omega_3 & \omega_2 \\ \omega_3 & 0 & -\omega_1 \\ -\omega_2 & \omega_1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad (1.124)$$

его компоненты определяют аксиальный вектор поворота $\boldsymbol{\omega}$ (ω_1, ω_2, ω_3).

С использованием тензоров напряжения и деформации закон Гука в обобщенной форме имеет вид:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\varepsilon_{kl} \tag{1.125}$$

или

$$\varepsilon_{ij} = s_{ijkl}\,\sigma_{kl}, \tag{1.126}$$

где коэффициенты упругой жесткости c_{ijkl} и упругой податливости s_{ijkl} образуют тензоры четвертого ранга. Как уже отмечалось, вместо 81 коэффициента упругости остается 21 коэффициент.

Коэффициенты упругости c_{ijkl} и s_{ijkl} в (1.125) и (1.126) удобнее записать с помощью матричных обозначений вместо тензорных.

Тензорные обозначения:	11	22	33	23	32	31	13	12	21
Матричные обозначения:	1	2	3	4		5		6	

Теперь (1.125) и (1.126) можно записать как

$$\sigma_j = c_{ij}\varepsilon_j \quad (i, j = 1, 2, \ldots, 6); \tag{1.127}$$

и

$$\varepsilon_j = s_{ij}\,\sigma_i \quad (i, j = 1, 2, \ldots, 6). \tag{1.128}$$

Матрицы c_{ij} и s_{ij} являются взаимно-обратными, т.е. $c_{ij}s_{jk} = \delta_{ik}$, где δ_{ik} − единичная матрица. Вследствие симметрии кристалла некоторые из компонентов c_{ij} и s_{ij} становятся равными нулю или равными друг другу, а число независимых среди неравных нулю коэффициентов уменьшается.

Матрицы коэффициентов упругости для кристаллов кубической сингонии имеют вид:

$$\begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{array} \qquad \begin{array}{cccccc} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{array} \tag{1.129}$$

а для кристаллов гексагональной сингонии

$$\begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) \end{array} \qquad \begin{array}{cccccc} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(s_{11}-s_{12}) \end{array} \qquad (1.130)$$

Если использовать более привычные величины: E − модуль Юнга, G − модуль сдвига и ν − коэффициент Пуассона, получим

$$s_{11} = \frac{1}{E},\ s_{12} = -\frac{\nu}{E},\ s_{44} = \frac{1}{G}.$$

В кубических кристаллах вводят параметр упругой анизотропии

$$A = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12}) = 2(s_{11} - s_{12})/s_{44}.$$

Модуль Юнга в произвольном направлении. Чтобы определить модуль Юнга в произвольном направлении, задаваемом направляющими косинусами l_1, l_2, l_3, требуется преобразовать систему координат так, чтобы ось x'_1 располагалась вдоль выбранного направления, тогда $E(l_1, l_2, l_3) = 1/s'_{11}$.

Для кубических кристаллов

$$s'_{11} = \frac{1}{E_{l_1 l_2 l_3}} = s_{11} - 2\left(s_{11} - s_{12} - \tfrac{1}{2}s_{44}\right)\left(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2\right), \quad (1.131)$$

для гексагональных кристаллов

$$s'_{11} = \frac{1}{E_{l_1 l_2 l_3}} = \left(1 - l_3^2\right)^2 s_{11} + l_3^4 s_{33} + l_3^2\left(1 - l_3^2\right)\left(2s_{13} + s_{44}\right). \quad (1.132)$$

Отметим, что для кубической сингонии модуль Юнга не является изотропным. Для ГЦК кристаллов модуль Юнга увеличивается при движении от <100> к <111>, тогда как у ОЦК кристаллов модуль Юнга при движении от <100> к <111> уменьшается. С точки зрения упругой анизотропии наиболее изотропным является молибден, а среди ГЦК кристаллов − алюминий (табл. 1.7). Упругие характеристики некоторых гексагональных монокристаллов приведены в табл. 1.8.

Для изотропных материалов параметр упругой анизотропии $A = 1$, откуда вытекает соотношение

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}, \qquad (1.133)$$

и упругие свойства изотропного тела характеризуют всего два коэффициента упругости c_{11} и c_{12} или s_{11} и s_{12}.

Таблица 1.7

Упругие характеристики некоторых кубических монокристаллов

Металл	c_{11}, ГПа	c_{12}, ГПа	c_{44}, ГПа	E_{001}, ГПа	E_{011}, ГПа	E_{111}, ГПа	$E_{ср}$ ГПа	A
Al	108	61	28	63	72	76	70	1,23
Cu	168	121	75	67	130	191	127	3,21
Ag	124	93	46	43	83	120	81	3,04
Au	186	157	42	43	81	116	78	2,87
Ni	246	147	125	130	223	294	214	2,54
Pb	50	42	15	11	24	40	24	4,12
V	228	119	43	146	124	117	128	0,78
Nb	246	139	29	152	92	82	105	0,51
Ta	267	161	82	142	191	215	183	1,58
Cr	350	67	101	328	266	250	280	0,71
Mo	460	176	110	344	326	316	327	0,91
W	501	198	151	420	414	412	415	0,98
UO_2	395	121	64	338	199	175	230	0,47
α-Fe	231	135	116	132	220	283	211	2,41

Таблица 1.8

Упругие характеристики некоторых гексагональных монокристаллов

Металл	c_{11},	c_{12},	c_{13},	c_{33},	c_{44},	c_{66},	$E_{ср}$,	c/a
Re	613	270	206	683	162	171	462	1,62
Ti	162	92	69	181	47	35	114	1,59
Be	292	27	14	336	162	133	311	1,57
Cd	114	40	60	51	20	38	63	1,62
Co	307	165	105	36	76	71	216	1,62
Hf	181	77	66	197	56	52	143	1,58
Mg	53	26	21	61	16	17	44	1,62
Zn	165	31	50	62	40	67	102	1,86
α-Zr	144	73	66	165	32	36	97	1,59
BeO	470	168	119	494	153	151	394	1,58

1.5.5. Матричное представление группы

Наиболее полный анализ влияния симметрии на физические свойства кристаллов возможен при использовании матричного представления группы.

Матричным представлением группы G, состоящей из элементов *E*, *A*, *B*, …, *R*, *является группа матриц D*(*G*) с элементами *D*(*E*), *D*(*A*), *D*(*B*), …, *D*(*R*) такими, что, если *AB* = *C*, то *D*(*A*)*D*(*B*) = *D*(*C*). Матричное представление группы иногда обозначают как: *Γ*(*G*): *Γ*(*E*), *Γ*(*A*), *Γ*(*B*), …, *Γ*(*R*).

Размерность представления − число строк или столбцов матриц представления. Представления *D*'(*G*) и *D*(*G*) являются *эквивалентными*, если для любого *R* матрицы *D*'(*R*) и *D*(*R*) связаны преобразованием подобия $D'(R) = S\,D(G)\,S^{-1}$. Для *приводимого* представления любая матрица *D*(*R*) имеет квазидиагональный вид

$$D(R) = \begin{vmatrix} D^{(1)}(R) & 0 \\ 0 & D^{(2)}(R) \end{vmatrix}, \qquad (1.134)$$

и может быть представлена в виде прямой суммы

$$D(R) = D^{(1)}(R) \oplus D^{(2)}(R). \qquad (1.135)$$

Особый интерес имеют неэквивалентные, неприводимые представления.

Рассмотрим матричное представление физического свойства, заданного симметричным тензором второго ранга σ. Если кристалл обладает поворотной осью симметрии *4* вокруг оси *x*, то тензор σ инвариантен относительно этого элемента симметрии, и

$$\sigma' = C_{4x}\,\sigma\,C_{4x}^{-1} =$$

$$= \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & -\sigma_{13} & \sigma_{12} \\ -\sigma_{13} & \sigma_{33} & -\sigma_{23} \\ \sigma_{12} & -\sigma_{23} & \sigma_{22} \end{vmatrix}. \qquad (1.136)$$

Матрицу $D(C_{4x})$ можно получить из (1.136), записывая компоненты тензоров σ и σ' в виде матриц-столбцов:

$$\begin{vmatrix}\sigma'_{11}\\ \sigma'_{22}\\ \sigma'_{33}\\ \sigma'_{12}\\ \sigma'_{13}\\ \sigma'_{23}\end{vmatrix} = \begin{vmatrix}1&0&0&0&0&0\\ 0&0&1&0&0&0\\ 0&1&0&0&0&0\\ 0&0&0&0&-1&0\\ 0&0&0&1&0&0\\ 0&0&0&0&0&-1\end{vmatrix}\begin{vmatrix}\sigma_{11}\\ \sigma_{22}\\ \sigma_{33}\\ \sigma_{12}\\ \sigma_{13}\\ \sigma_{23}\end{vmatrix}, \text{ и } \quad D(C_{4x}) = \begin{vmatrix}1&0&0&0&0&0\\ 0&0&1&0&0&0\\ 0&1&0&0&0&0\\ 0&0&0&0&-1&0\\ 0&0&0&1&0&0\\ 0&0&0&0&0&-1\end{vmatrix}.$$

Матрицу $D(C_{4x})$ можно представить в виде прямой суммы

$$D(C_{4x}) = D^{(1)}(C_{4x}) \oplus D^{(2)}(C_{4x}) \oplus D^{(3)}(C_{4x}) \oplus D^{(4)}(C_{4x}),$$

где $D^{(1)}(C_{4x})$ и $D^{(2)}(C_{4x})$ − одномерные представления равные соответственно 1 и −1, а $D^{(3)}(C_{4x})$ и $D^{(4)}(C_{4x})$ − двумерные представления

$$D^{(3)}(C_{4x}) = \begin{vmatrix}0&1\\ 1&0\end{vmatrix} \quad \text{и} \quad D^{(4)}(C_{4x}) = \begin{vmatrix}0&-1\\ 1&0\end{vmatrix}.$$

С использованием такой же процедуры можно получить все матрицы представления $D(G)$, где G − группа симметрии кристалла.

Если группа G имеет порядок h, то можно составить h − мерный вектор $D^{(i)}(R)_{\mu\nu}$, рассматривая в i − представлении матричные элементы μν.

В теории групп доказывается *теорема ортогональности*

$$\sum_G D^{(i)}(R)_{\mu\nu} D^{(j)}(R)^*_{\alpha\beta} = \frac{h}{l_i}\delta_{ij}\,\delta_{\mu\alpha}\,\delta_{\nu\beta}\,, \qquad (1.137)$$

где суммирование ведется по всем неэквивалентным, неприводимым представлениям, l_i − размерность i − представления, $*$ − знак комплексного сопряжения.

Следствием теоремы ортогональности является теорема о размерности представления:

$$\sum_i l_i^2 = h\,, \qquad (1.138)$$

где суммирование ведется по всем неэквивалентным, неприводимым представлениям.

Если группа G состоит из k классов сопряженных элементов, то для элементов одного класса след матриц один и тот же. *Характер*

представления $\chi(G)$ состоит из следов матриц классов C_i сопряженных элементов: $\chi(E)$, $\chi(C_2)$, $\chi(C_3)$, …, $\chi(C_k)$. Можно составить k − мерный вектор $\chi^{(i)}(C_k)$, рассматривая в i − представлении след матрицы k класса сопряженных элементов.

Для характера представления выполняется теорема ортогональности

$$\sum_k \chi^{(i)}(C_k)\chi^{(j)}(C_k)^* N_k = h\delta_{ij} , \qquad (1.139)$$

где суммирование ведется по классам сопряженных элементов, N_k − число элементов в k классе сопряженных элементов. Следствием теоремы ортогональности для характера представления является утверждение, что n − число неэквивалентных, неприводимых представлений равно k − числу классов сопряженных элементов в группе симметрии:

$$n = k. \qquad (1.140)$$

В теории групп показано, что число n_i неравных нулю независимых компонентов тензора, описывающего физическое свойство кристалла, определяется формулой

$$n_i = \frac{1}{h}\sum_k \chi'(C_k)\chi(C_k)N_k , \qquad (1.141)$$

где $\chi'(C_k)$ − характер одномерного неэквивалентного, неприводимого представления, $\chi(C_k)$ − характер матричного представления соответствующего физического свойства кристалла с группой симметрии G.

Для физического свойства, заданного симметричным тензором второго ранга, для поворотной оси n порядка

$$\chi(C_n) = 4\cos^2\varphi + 2\cos\varphi, \qquad (1.142)$$

для зеркально поворотной оси n порядка

$$\chi(C_{\tilde{n}}) = 4\cos^2\varphi - 2\cos\varphi. \qquad (1.143)$$

Для физического свойства, заданного несимметричным тензором второго ранга, для поворотной оси n порядка

$$\chi(C_n) = 1 + 4\cos^2\varphi + 4\cos\varphi. \qquad (1.144)$$

В качестве примера определим число неравных нулю независимых компонентов, описывающих физическое свойство, заданное симметричным тензором второго ранга кристалла ромбической сингонии *mmm* (D_{2h})

Элементы симметрии группы:	E	C_{2x}	C_{2y}	C_{2z}	i	σ_x	σ_y	σ_z
Классы сопряженных элементов:	C_1		C_2		C_3		C_4	
$\chi'(C_k)$:	1		1		1		1	
$\chi(C_k)$:	6		2		6		2	

Теперь в соответствии с (1.141)

$$n_i = \frac{1}{8}(6\cdot1\cdot1 + 2\cdot1\cdot3 + 6\cdot1\cdot1 + 2\cdot1\cdot3) = 3.$$

Таким образом, тензор, описывающий физическое свойство, заданное симметричным тензором второго ранга кристалла ромбической сингонии *mmm* (D_{2h}), например, электропроводность монокристалла α-U, имеет 3 независимых компонента.

1.6. Кристаллография пластической деформации

Под действием механического напряжения кристаллы деформируются. При малых напряжениях кристалл деформируется упруго, а после разгрузки его начальная форма полностью восстанавливается. В области упругости связь между деформацией и напряжением подчиняется закону Гука. *Предел упругости* связан с предельным напряжением, до которого выполняется закон Гука. Практически предел упругости неотличим от напряжений, при котором появляется остаточная деформация, т.е. так называемого *предела текучести.* Если нагрузить кристалл больше предела текучести, а затем разгрузить, то его прежняя форма не восстанавливается, кристалл остается пластически деформированным.

1.6.1. Геометрия пластической деформации в монокристаллах

Пластическая деформация монокристалла может происходить путем скольжения или путем двойникования.

Основным способом пластической деформации кристаллов при нормальных и низких температурах является *скольжение*. Оно представляет собой перемещение одной части кристалла относительно другой без изменения объема кристалла. Обычно скольжение осуществляется по определенным кристаллографическим плоскостям

вдоль определенных кристаллографических направлений в зависимости от структуры кристалла. Смещение частей кристалла при скольжении происходит на величину, кратную вектору трансляции кристаллической решетки в направлении скольжения. Поэтому скольжение часто называют *трансляционным скольжением*.

Механическое двойникование − это деформация, в результате которой две части кристалла оказываются в положениях зеркально-симметричных или повернутых относительно оси второго порядка.

При пластической деформации скольжением *выполняется закон критического скалывающего напряжения* (*закон Шмида*), который заключается в том, что деформация начинается лишь тогда, когда внешнее напряжение впервые достигает величины критического скалывающего напряжения по одной из систем скольжения.

Рассмотрим монокристалл в форме цилиндра, который растягивается под действием нормального напряжения σ вдоль направления $\boldsymbol{F}$ (рис. 1.75).

На плоскость скольжения S с нормалью $\boldsymbol{n}$ действует напряжение σcosχ, а компонента σ_m его в направлении скольжения $\boldsymbol{m}$ равна $\sigma_m = \sigma\cos\chi\cos\lambda$, где λ − угол между направлением скольжения и осью растяжения. Скольжение начнется лишь в условиях, когда критическое скалывающее напряжение σ_m достигнет значения, равного пределу текучести. Множитель cosχcosλ называют *ориентационным множителем* или *фактором Шмида*.

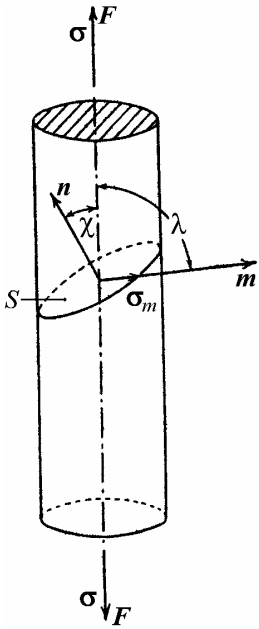


Рис. 1.75. К закону критического скалывающего напряжения

Если кристалл находится под действием тензора напряжения σ, то ориентационный множитель находят как

$$\sigma_{hm} = \tilde{\boldsymbol{h}}\,\sigma\boldsymbol{m}, \qquad (1.145)$$

где $\tilde{\boldsymbol{h}}$ − матрица-строка, компонентами которой являются направляющие косинусы нормали к плоскости скольжения, а $\boldsymbol{m}$ − матрица-столбец с направляющими косинусами направления скольжения.

Тензор пластической деформации. В результате скольжения происходит сдвиговая деформация. Если точка P, находящаяся на расстоянии **r** от начала координат O, движется в плоскости скольжения с единичным вектором нормали $\boldsymbol{h}$ в направлении скольжения с единичным вектором $\boldsymbol{m}$, то новое положение точки P − точка P' будет находиться от точки O на расстоянии $\boldsymbol{r}'$ (рис. 1.76). Тогда

$$\boldsymbol{PP}' = \boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r} = \alpha(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{h})\boldsymbol{m}, \qquad (1.146)$$

где α − величина сдвига (смещение точки P). Если α мало, то по аналогии с (1.121), (1.122) можно найти компоненты *тензора пластической дисторсии* u_{ij}^0 и *тензора пластической деформации* ε_{ij}, отнесенные к произвольной ортогональной системе координат $x_1x_2x_3$:

$$u_{11}^0 = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x_1}(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}) = \frac{\partial}{\partial x_1}\alpha(\boldsymbol{rh})m_1 . \qquad (1.147)$$

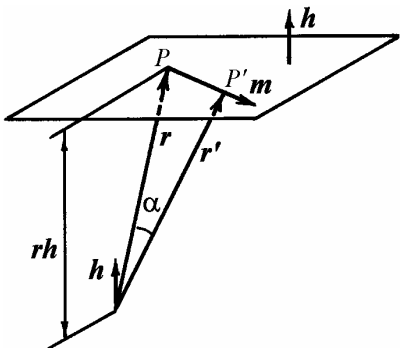


Рис. 1.76. К расчету изменения формы кристалла при скольжении

Если записать

$$\boldsymbol{r} = x_1\boldsymbol{i} + x_2\boldsymbol{j} + x_3\boldsymbol{k},$$
$$\boldsymbol{h} = h_1\boldsymbol{i} + h_2\boldsymbol{j} + h_3\boldsymbol{k},$$
$$\boldsymbol{m} = m_1 i + m_2\boldsymbol{j} + m_3\boldsymbol{k},$$

где $\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}$ − единичные векторы, то

$$u_{11}^0 = \frac{\partial}{\partial x_1}\alpha(\boldsymbol{rh})m_1 = \alpha h_1 m_1$$

и аналогично находятся

$$u_{23}^0 = \frac{\partial u_2}{\partial x_3} = \frac{\partial}{\partial x_3}\alpha(\boldsymbol{rh})m_2 = \alpha h_3 m_2$$

и другие компоненты полярного тензора 2-го ранга u_{ij}^0 − тензора пластической дисторсии. В итоге можно записать

$$u_{ij}^0 = \alpha\begin{pmatrix} h_1m_1 & h_2m_1 & h_3m_1 \\ h_1m_2 & h_2m_2 & h_3m_2 \\ h_1m_3 & h_2m_3 & h_3m_3 \end{pmatrix}. \qquad (1.148)$$

Из-за ортогональности $\boldsymbol{h}$ и $\boldsymbol{m}$ следует, что

$$\alpha(h_1m_1 + h_2m_2 + h_3m_3) = u_{11}^0 + u_{22}^0 + u_{33}^0 = 0\,.$$

Это означает сохранение объема при сдвиговой деформации.

Тензор пластической дисторсии u_{ij}^0 можно представить в виде суммы симметричного тензора ε_{ij}, описывающего чистую пластическую деформацию с пятью степенями свободы, и антисимметричного тензора ω_{ij}, характеризующего поворот кристаллической решетки после пластической деформации: $u_{ij}^0 = \varepsilon_{ij} + \omega_{ij}$.

Скольжение в металлах с ГЦК структурой. Плоскостями и направлениями скольжения, как правило, служат плоскости и направления плотнейшей упаковки. В металлах с ГЦК структурой *системой скольжения* является {111}<110>, т.е. имеется 8 плоскостей скольжения с шестью направлениями в каждой плоскости. Однако из-за центросимметричности скольжения имеется 12 различных систем скольжения, которые удобно представить на стереографической проекции.

Обычно ось растяжения ***F*** показывают в пределах *стандартного стереографического треугольника* [100]−[110]−[111] (рис. 1.77).

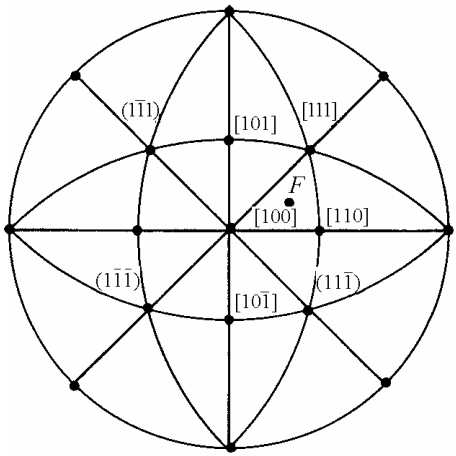


Рис. 1.77. Системы скольжения ГЦК кристалла на стандартной стереографической проекции:
$(11\bar{1})[101]$ − первичная система скольжения; $(1\bar{1}1)[110]$ − сопряженная или вторичная система скольжения; $(111)[10\bar{1}]$ − критическая система скольжения; $(1\bar{1}\bar{1})[101]$ − поперечная система скольжения

Тогда *первичной системой скольжения* − с максимальным значением множителя Шмида − будет система $(11\bar{1})[101]$. Благодаря повороту в процессе растяжения ось ***F*** перемещается к направлению скольжения [101] и переходит в треугольник [100]−[101]−[111], в котором действует *сопряженная* (или *вторичная*) *система скольжения* $(1\bar{1}1)[110]$, и ось растяжения возвращается в стандартный стереографический треугольник. Точно также при сжатии ось *F* смещается к направлению нормали к плоскости скольжения и оказывается в треугольнике [100]−[110]−$[11\bar{1}]$, где действует *критическая система скольжения* $(111)[10\bar{1}]$. Систему скольжения $(1\bar{1}\,\bar{1})[101]$ называют *поперечной системой скольжения*.

Скольжение в металлах с ОЦК структурой. Кристаллографическое скольжение включает плотнейшее направление <111>. В качестве плоскости скольжения могут быть плоскости {110}, {112} или {123} в зависимости от металла и температуры деформации.

Как правило, скольжение неполярно, т.е. оно может происходить как в прямом, так и в обратном направлении. Однако имеются случаи, когда скольжение в прямом и в обратном направлениях кристаллографически неэквивалентны. *Полярность скольжения* в этих случаях обусловлена несимметричным характером потенциального рельефа решетки. Критерием для полярного скольжения является несовпадение плоскости скольжения с плоскостью симметрии кристалла, когда направление скольжения является полярным вектором в плоскости скольжения. Типичным примером полярного скольжения служат системы скольжения {112}<111> и {123}<111> в ОЦК металлах.

В металлах с ОЦК структурой возможно *некристаллографическое скольжение* с направлением <111> и по *плоскости с максимальным напряжением сдвига*, когда $\chi = 90^{o} - \lambda$.

Скольжение в металлах с ГПУ структурой. В металлах с ГПУ структурой направлением скольжения является чаще всего направление $\langle 2\bar{1}\,\bar{1}0\rangle$, а в качестве плоскостей скольжения могут быть плоскости (0001) − *базисное* скольжение, $\{10\bar{1}0\}$ − *призматическое*

скольжение, $\{10\bar{1}1\}$ − *пирамидальное I рода*, $\{10\bar{1}2\}$ − *пирамидальное II рода*, $\{11\bar{2}1\}$ − *пирамидальное III рода* $\{11\bar{2}2\}$ − *пирамидальное IV рода* (рис. 1.78).

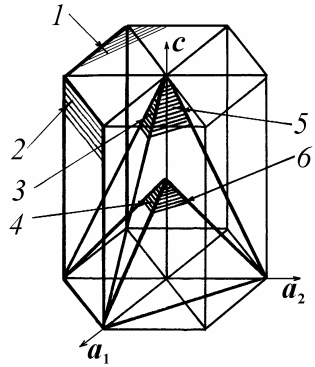


Рис. 1.78. Плоскости скольжения ГПУ кристаллах:
1 − базисного; *2* − призматического;
3 − пирамидального I рода;
4 − пирамидального II рода;
5 − пирамидального III рода;
6 − пирамидального IV рода

В металлах с отношением $c/a > (c/a)_{\text{теор}} = 1{,}633$ при комнатной температуре действует базисная система скольжения (Zn, Cd), в Mg для $c/a \approx (c/a)_{\text{теор}}$ действует тоже базисная система скольжения. В α-Zr, α-Ti ($c/a = 1{,}59 < 1{,}633$) − призматическая система скольжения, однако в Be с $c/a = 1{,}57 < 1{,}633$ опять действует базисная система скольжения.

Механическое двойникование кристаллов. Двойникование играет сравнительно небольшую роль в деформации и проявляется лишь тогда, когда деформация скольжением затруднена. Двойникованию способствует низкая температура и ударное нагружение, так как с понижением температуры и увеличением скорости деформации критическое напряжение для скольжения растет быстрее, чем для двойникования. Среди кристаллов металлов двойникование легче всего идет в гексагональных металлах, несколько труднее − в ОЦК металлах и труднее всего − в ГЦК металлах.

В отличие от трансляционного скольжения, когда смещение кратно периоду решетки, атомы при двойниковании смещаются на долю вектора трансляции решетки. Сдвиговая деформация при двойниковании является простым сдвигом, когда все атомы части кристалла, перешедшего в двойниковое положение, должны смещаться пропорционально их расстоянию от плоскости зеркального отражения. Эту плоскость называют *плоскостью двойникования*, а направление смещения − *направлением двойникования*.

Двойниковый сдвиг, как и сдвиг при упругой деформации, является однородной деформацией. *Однородной сдвиговой деформацией* называется такая деформация, когда заданное макроскопическое изменение формы при двойниковании можно характеризовать эллипсоидом, в который превращается шар, мысленно выделенный в кристалле. Пусть верхняя часть такого шара единичного радиуса подвергается однородной деформации сдвигом вдоль плоскости K_1 (рис. 1.79).

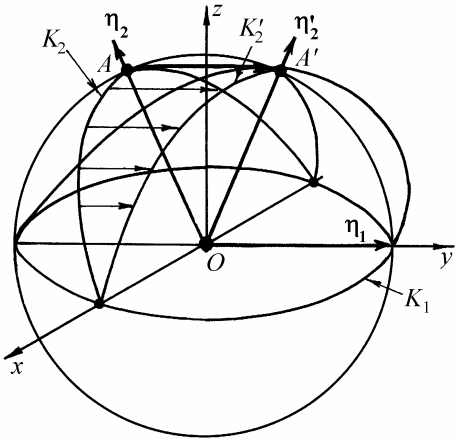


Рис. 1.79. Однородная сдвиговая деформация при двойниковании

Ось *y* расположена вдоль направления сдвига η_1, а за ось *z* выберем нормаль к плоскости K_1. У эллипсоида есть два круговых неискаженных сечения: первое − в плоскости сдвига K_1, второе − в плоскости K_2, проходящей перпендикулярно к плоскости чертежа через точку *A*'. В результате сдвига на *s* направление *OA* (η_2) без искажения переходит в *OA*'.

Плоскости K_1 и K_2, а также направления η_1 и η_2 называются *элементами двойникования*, величину *s* − *кристаллографическим сдвигом.*

В ОЦК кристаллах K_1 и K_2 совпадают с {112}, η_1 и η_2 − с <111>, а в ГЦК кристаллах K_1 и K_2 совпадают с {111}, а η_1 и η_2 с − <112>, причем в обоих случаях *s* = 0,707. В α-Zr в одной из систем двойникования K_1 и K_2 совпадают с $\{10\bar{1}2\}$, а η_1 и η_2 − с $\langle\bar{1}011\rangle$.

1.6.2. Кристаллографическая текстура

При пластической деформации поликристалла каждое зерно при наличии пяти независимых систем деформации может деформироваться без образования внутренних полостей. При этом оно испытывает поворот, в результате которого образуется *преимущественная ориентировка*, или *текстура*.

Простейшим типом текстуры является такое упорядоченное расположение кристаллитов, когда определенные и равноценные кристаллографические направления <*mnp*> располагаются параллельно одному внешнему направлению ***F***, называемому *осью текстуры*. Соответствующий тип текстуры принято называть *аксиальной* (*осевой*). Иногда такую текстуру называют также *волокнистой* или *неограниченной*.

Аксиальная текстура наблюдается, например, в проволоках, в которых кристаллиты ориентированы определенным кристаллографическим направлением вдоль оси проволоки.

В ОЦК металлах ось аксиальной текстуры совпадает с <110>, а в ГЦК − с <100> или <111> в зависимости от энергии дефекта упаковки.

В прокатанных листах, лентах и фольге возникает *ограниченная текстура* (*текстура прокатки*). При наличии такой текстуры определенное направление [*mnp*] кристаллитов ориентируется параллельно направлению прокатки, а некоторая кристаллографическая плоскость (*hkl*) располагается параллельно плоскости прокатки (поверхности листа).

Для описания текстуры используются *прямые полюсные фигуры* (ППФ), *обратные полюсные фигуры* (ОПФ) и *функция распределения ориентаций* (ФРО). Рассмотрим различные способы описания текстуры на примере аксиальной текстуры.

Прямые полюсные фигуры. ППФ (*hkl*) − это изображение на стереографической проекции в системе координат, связанной с внешними осями, распределения нормали к выбранной кристаллографической плоскости (*hkl*).

Для аксиальной текстуры с ***F*** || <*mnp*> выберем внешнюю ортогональную систему координат *FGT* так, чтобы направление [*mnp*] было параллельно направлению ***F***. Тогда нормали к плоскостям

{*hkl*} будут расположены на нескольких конусах. Например, для аксиальной текстуры с ***F*** ‖ [123] нормали к плоскостям {100} будут лежать на трех конусах углами полураствора α_1, α_2, α_3, где $\cos\alpha_1 = 1/\sqrt{14}$, $\cos\alpha_2 = 2/\sqrt{14}$, $\cos\alpha_3 = 3/\sqrt{14}$. Если ***F*** расположено в центре стереографической проекции, то ППФ (100) изображается тремя окружностями с α_1, α_2, α_3. Когда ***F*** находится на основном круге проекции, ППФ (100) состоит из набора параллелей (рис. 1.80).

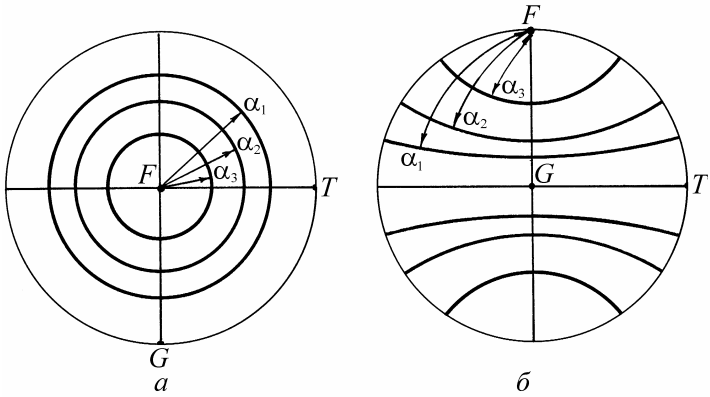


Рис. 1.80. Прямая полюсная фигура ППФ (100) для аксиальной текстуры с *F* ‖ [123]: *F* расположено в центре проекции (*а*) и на основном круге проекции (*б*)

Обратные полюсные фигуры. ОПФ − это изображение на стереографической проекции в системе координат, связанной с внутренними кристаллографическими осями, распределения выбранного внешнего направления.

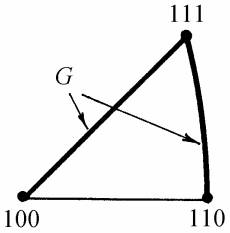


Рис. 1.81. Обратная полюсная фигура для направления $G \perp F$ при аксиальной текстуре с *F* ‖ <110>

Для аксиальной текстуры кубического материала с ***F*** ‖ <123> ОПФ для ***F*** будет изображаться точкой, совпадающей с [321] на стандартном стереографическом треугольнике [100] − [110] − [111]. В кубическом материале с аксиальной текстурой ***F*** ‖ <110> обратная полюсная фигура для $\boldsymbol{G} \perp \boldsymbol{F}$ изображается множеством направлений, перпендикулярных [110] (рис. 1.81).

Функция распределения ориентаций. ФРО определяется плотностью вероятности $f(\boldsymbol{g}) = f(\varphi, \theta, \psi)$ найти в данной точке ориентировку в области $(\boldsymbol{g}, \boldsymbol{g} + \mathrm{d}\boldsymbol{g})$. Другими словами, функция распределения ориентаций показывает относительную объемную долю кристаллитов $\Delta V_{\boldsymbol{g},\ \boldsymbol{g}+\Delta\boldsymbol{g}}/V$, ориентация которых находится между $\boldsymbol{g}(\varphi, \theta, \psi)$ и $\boldsymbol{g}(\varphi + \Delta\varphi, \theta + \Delta\theta, \psi + \Delta\psi)$, где φ, θ, ψ − эйлеровские углы, изменяющиеся в пределах $0–2\pi$, $0–\pi$, и $0–2\pi$ соответственно. Таким образом, функцию распределения ориентаций показывают в *ориентационном* пространстве, объем которого равен $8\pi^2 \neq 4\pi^3 \approx 12\pi^2$! Это связано с тем, что функция $f(\boldsymbol{g})$ задана на непрерывной группе вращения, где каждая точка имеет вес $\sin\theta$.

Для определения ФРО в случае аксиальной текстурой $\boldsymbol{F} \parallel$ <123> необходимо рассмотреть ППФ (100). Если ось текстуры $\boldsymbol{F}$ совпадает с осью Z, то можно определить эйлеровские углы φ_I, θ_I, ψ_I одного из кристаллов образца, как показано на рис. 1.82,*а*.

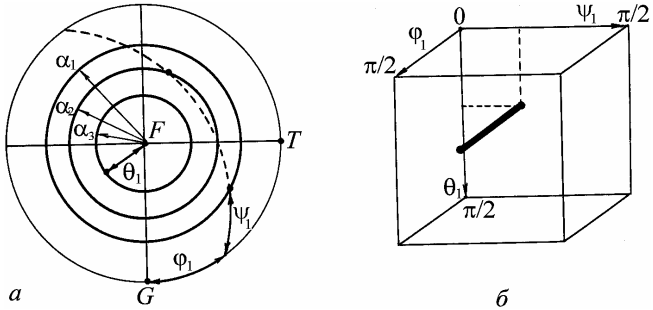


Рис. 1.82. Определение функции распределения ориентаций для аксиальной текстуры с $F \parallel$ <123>:
а − определение эйлеровских углов; *б* − ФРО в ориентационном пространстве

При нахождении эйлеровских углов для второго кристалла нетрудно заметить, что $\theta_{II} = \theta_I$, $\psi_{II} = \psi_I$, т.е. в случае аксиальной текстуры ФРО в ориентационном пространстве изображается стержнем с φ − var, и θ, ψ − const (рис. 1.82,*б*).

Поскольку кубические кристаллы обладают поворотной симметрией с 24 элементами, то появляется возможность выбора системы координат при определении эйлеровских углов 24 способами.

Более подробное рассмотрение текстур будет дано в последующих главах.

1.7. Кристаллография границ зерен

Во всяком поликристаллическом материале существуют внутренние границы, разделяющие соседние зерна. Эти внутренние границы являются или *границами зерен* одной и той же фазы, или *межфазными границами*. В любом случае граница является двумерным дефектом, имеющим макроскопические размеры в двух измерениях и атомные − в третьем измерении, т.е. является наноструктурным компонентом.

Рассмотрим простейший случай − плоскую границу между двумя кристаллами. Для задания границы в таком *бикристалле* с *макроскопической точки зрения* необходимы 5 параметров: 3 − для описания взаимного разворота двух кристаллов и 2 − для задания $\boldsymbol{n}$ − нормали к плоскости границы. В качестве угловых параметров разворота используют три эйлеровских угла (φ, θ, ψ) или угол разворота α и ось разворота $\boldsymbol{u}$ с кристаллографическими индексами <*mnp*>. Из трех компонентов оси разворота *m*, *n*, *p* независимыми являются только два, поскольку $m{:}n{:}p = l_1{:}l_2{:}l_3$, но $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 1$, где l_1, l_2, l_3 − направляющие косинусы. При *микроскопическом* рассмотрении необходимо ввести вектор $\boldsymbol{t} = t_1\boldsymbol{a}_1 + t_2\boldsymbol{a}_2 + t_3\boldsymbol{a}_3$, соединяющий начала координат соседних кристаллов, где t_1, t_2, t_3 выражается в долях трансляций. Таким образом, в общем случае требуется 8 параметров.

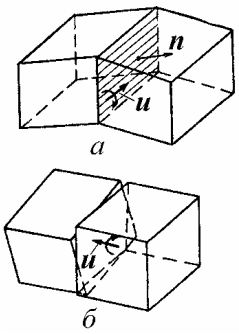


Рис. 1.83. Границы наклона (*а*) и кручения (*б*)

Границы с углом разориентации соседних зерен $\alpha \le 10°$ относят к *малоугловым* границам, а с бóльшей разориентацией − к *высокоугловым* границам. Малоугловые границы являются границами между субзернами.

Если ось разворота $\boldsymbol{u}$ лежит в плоскости границы зерен (субзерен), т.е. $\boldsymbol{u} \perp \boldsymbol{n}$, то такую границу называют *наклонной*, а если ось вращения $\boldsymbol{u}$ перпендикулярна плоскости границы, т.е. $\boldsymbol{u} \parallel \boldsymbol{n}$, то говорят о границе *кручения* (рис. 1.83).

1.7.1. Малоугловые границы

Малоугловые границы являются структурными границами, состоящими из дислокаций. *Симметричная граница наклона* состоит из стенки краевых дислокаций (рис. 1.84).

Если расстояние между дислокациями в стенке D, вектор Бюргерса $\boldsymbol{b}$, угол разориентировки θ, то $\sin(\theta/2) = b/(2D)$ и при малых углах $\sin\theta \approx \theta$

$$D = \frac{b}{\theta}. \qquad (1.149)$$

Чем больше угол разориентировки, тем меньше расстояние между дислокациями. При углах разориентировки более ~ 10° дислокационная модель неприменима, так как дислокации располагаются очень близко друг к другу и их ядра сливаются.

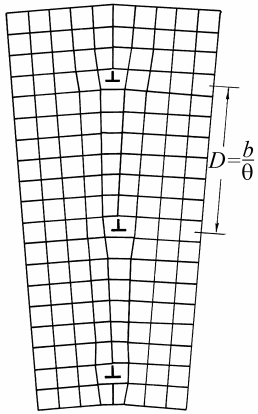


Рис. 1.84. Дислокационная структура симметричной границы наклона в простой кубической решетке

В *несимметричных границах наклона* располагаются дислокации с различными векторами Бюргерса.

Малоугловая граница кручения состоит из сетки двух параллельных рядов винтовых дислокаций. При малых углах разориентировки выполняется соотношение (1.149), где D − расстояние между дислокациями одной серии.

В общем случае для малоугловых границ выполняется *формула Франка*

$$\boldsymbol{d} = 2(\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{u}) \sin\frac{\theta}{2}, \qquad (1.150)$$

где θ − угол разориентации, $\boldsymbol{r}$ − вектор в плоскости границы, который пересекают дислокации с суммарным вектором Бюргерса

$$\boldsymbol{d} = \sum_i \boldsymbol{b}_i .$$

Угол разориентировки зерен или субзерен определяет энергию малоугловой границы:

$$E_{\text{гр}} = E_0\theta(A - \ln\theta), \qquad (1.151)$$

где E_0 и A − константы (E_0 пропорциональна модулю сдвига и вектору Бюргерса). Таким образом, энергия малоугловой границы непрерывно растет с увеличением угла θ.

1.7.2. Высокоугловые границы

При рассмотрении структуры *высокоугловых границ* первоначально была предложена модель *аморфной прослойки* по границам зерен, обеспечивающей сцепление соседних зерен. Модель аморфной прослойки противоречит многим позднее установленным фактам. Во-первых, свойства аморфной границы не должны зависеть от взаимной ориентации соседних зерен. В действительности же энергия границ зерен, скорость диффузии по границам, скорость миграции границ, зернограничное скольжение зависят от взаимной разориентировки зерен. Следовательно, границы зерен не аморфны, не бесструктурны и должны иметь определенное строение, зависящее от кристаллографической разориентировки. Во-вторых, аморфная прослойка должна иметь достаточно большую толщину (порядка сотни атомных диаметров), чтобы обеспечить скольжение зерен неправильной формы. В то же время прямые экспериментальные данные, полученные с помощью ионного проектора, показывают, что границы имеют толщину всего в несколько межатомных расстояний.

Позднее была предложена модель *переходной решетки* толщиной в несколько атомных диаметров, в которой атомы занимают промежуточные положения между положениями узлов соседних решеток. Естественно, что строение границы переходной зоны зависит от разориентировки соседних зерен. Следующим важным шагом в изучении границ зерен была *островковая* модель Мотта, согласно которой граница состоит из областей «хорошего» и «плохого» сопряжения решеток двух зерен.

В настоящее время эту модель в ее первоначальном виде уже не используют, но общую идею о чередовании в структуре границы областей хорошего и плохого сопряжения широко применяют в большинстве современных моделей высокоугловых границ.

Решетка совпадающих узлов (РСУ) (в английской терминологии − coinsidence site lattice, CSL) возникает при определенных строго фиксированных значениях оси и угла разворота соседних кристаллов (*соотношения Кронберга–Вильсона*). Например, при повороте на угол θ = 2arctg(1/2) = 36,9° вокруг оси [100] возникает решетка, в которой совпадающие узлы лежат в каждой пятой плоскости (012) (рис. 1.85).

Для характеристики РСУ часто используют обратную плотность совпадающих узлов, обозначаемую Σ − число узлов решетки, приходящихся на один совпадающий узел, причем число Σ всегда простое. Так Σ = 1 означает полное совпадение решеток и отсутствие границы. При Σ = 3 возникает двойник в ГЦК решетке. Для случая, изображенного на рис. 1.85, Σ = 5, а ячейка решетки совпадающих узлов является тетрагональной.

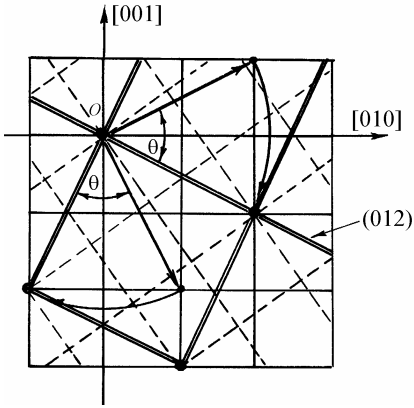


Рис. 1.85. Решетка совпадающих узлов с Σ = 5

Специальные (*особые* или *регулярные*) границы возникают, когда граница совпадает с наиболее плотно упакованной плоскостью решетки совпадающих узлов; при этом энергия границы минимальна, а на графике зависимости энергии границы зерна от угла разворота наблюдаются резкие спады (рис. 1.86).

Вполне регулярными обычно считают границы с Σ = 1 ≤ 25–29.

Если граница зерен находится под небольшим углом к плотно упакованной плоскости РСУ, то она имеет ступенчатую (*фасетчатую*) структуру. При этом граница стремится расположиться большей частью своей поверхности в плоскостях с максимальной плотностью совпадающих узлов.

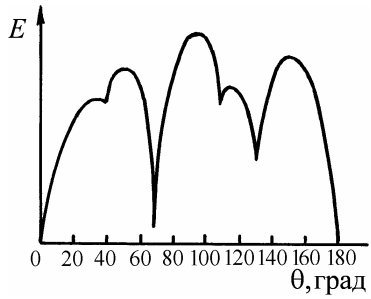


Рис. 1.86. Зависимость энергии границы зерна от угла разворота

Специальные свойства границ зерен сохраняются при небольших отклонениях взаимной ориентации решеток соседних зерен от специальной, при этом в структуре границы зерна появляются *зернограничные* дислокации, выполняющие аккомодационную роль, приспосабливая структуру границы к конкретной разориентировке зерен.

Максимальный угол отклонения (в радианах) от специальной ориентировки, когда еще возможна аккомодация с помощью зернограничных дислокаций и сохраняются специальные свойства, определяется как

$$\Delta\theta = \frac{10 \div 15}{\pi\sqrt{\Sigma}}. \qquad (1.152)$$

Для описания разворота кристаллов обычно используют такие параметры как угол θ и ось разворота $\boldsymbol{l}$, а множество всевозможных разворотов можно представить в виде шара радиуса π. Объем пространства разворотов, как и ориентационного пространства с эйлеровскими углами, равен $8\pi^2$. Для описания разворота удобно использовать матрицу поворота $\boldsymbol{A}_0(\boldsymbol{l},\theta)$, см. (1.60). Если кристаллическое пространство обладает элементами симметрии $\boldsymbol{R}_i$, то, в соответствии с *правилом Вигнера* в теории групп, возникают эквивалентные описания того же самого разворота $\boldsymbol{A}_i$, причем

$$\boldsymbol{A}_i = \boldsymbol{A}_0 \boldsymbol{R}_i^{-1}. \qquad (1.153)$$

Таким образом, для описания разворота двух зерен в кубическом материале с группой симметрии *m3m* существует 24 способа с 24 значениями углов разворота θ_i. Максимально возможное значение минимального угла разворота вокруг оси $\boldsymbol{l}$ с кристаллографическими индексами [*mnp*] называют *предельным* углом разворота $\theta_{\text{пр}}$ вокруг [*mnp*]. Если угол разворота $\theta > \theta_{\text{пр}}$, то возможно эквивалентное описание с углом разворота $\theta_i < \theta$. Предельный угол разворота для [100] равен 45°, для [110] − 61°, для [111] − 60°. Максимальное значение предельного угла разворота для кубических кристаллов равно ≈ 62° вокруг [221].

Полная решетка наложения (ПРН). Если РСУ является пересечением множества узлов двух решеток $L_{\text{РСУ}} = L_1 \cap L_2$, то полная решетка наложения (в английской терминологии − displacement

shift complete lattice, DSC) задается объединением этих множеств $L_{\text{ПРН}} = L_1 \cup L_2$. Объемы элементарных ячеек РСУ и ПРН являются взаимно обратными величинами $V_{\text{РСУ}}\ V_{\text{ПРН}} = 1$. Наиболее плотно упакованное направление в ПРН определяет вектор Бюргерса зернограничных дислокаций.

Для развития математического аппарата, позволяющего вычислять параметры дислокационного массива для любой границы, используется 0-*решетка* Болмана, которая получается при любом повороте двух решеток и связана с совпадением не только узлов, но и физически эквивалентных точек в элементарных ячейках.

1.8. Кристаллография мартенситных превращений

Название «мартенсит» (по имени немецкого металловеда А. Мартенса) первоначально использовалось для описания твердых микросоставляющих, обнаруженных в закаленных сталях. В настоящее время *мартенситные превращения*, часто называемые также *сдвиговыми*, найдены также в сплавах, чистых металлах, керамиках, минералах, неорганических соединениях, затвердевших газах и полимерах.

Мартенситные превращения являются *бездиффузионными* и *атермическими*, протекающими с очень большой скоростью. Так скорость превращения в сталях аустенита в мартенсит составляет порядка 10^5 см/с, что близко к скорости звука.

1.8.1. Морфология мартенситных превращений

Важные результаты о морфологии мартенситных превращений получены на основании металлографического изучения рельефа поверхности предварительно полированного шлифа в месте образования кристалла мартенсита. Установлено, что поверхность превращенной области материала наклоняется к плоскости шлифа, но остается плоской. Прямые риски, проведенные на поверхности шлифа до превращения, в результате образования кристалла мартенсита остаются непрерывными и прямыми, но претерпевают излом на выходе поверхности габитуса (рис. 1.87).

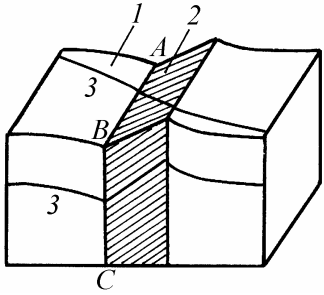


Рис. 1.87. Характер рельефа в результате образования кристалла мартенсита: *1* − исходная фаза, *2* − новая фаза (мартенсит); 3 − прямые линии, проведенные на плоской поверхности образца в исходном состоянии; *ABC* − габитусная плоскость мартенситной пластины

Это свидетельствует о том, что рельеф является результатом *однородной деформации с инвариантной плоскостью*, т.е. имеется плоскость (плоскость габитуса кристалла мартенсита), которая не искажается и не поворачивается; все смещения материала направлены в одну сторону и пропорциональны расстоянию от инвариантной плоскости.

Примером деформации с инвариантной плоскостью может служить одноосное растяжение или сжатие (рис. 1.88), когда вектор смещения перпендикулярен к инвариантной плоскости, или сдвиг, когда вектор смещения параллелен инвариантной плоскости.

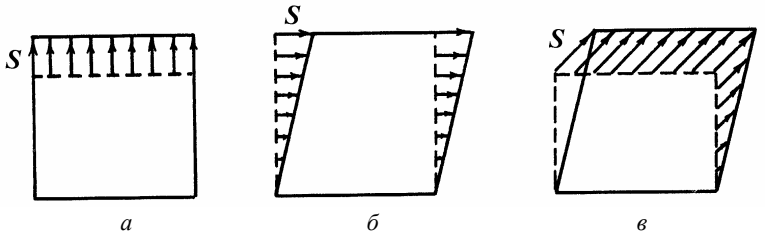


Рис. 1.88. Пример деформации с инвариантной плоскостью: *а* − дилатация (растяжение); *б* − сдвиг; *в* − сдвиг и дилатация

Любую деформацию с инвариантной плоскостью можно представить комбинацией этих двух простых деформаций.

Если перестройку решетки при образовании новой фазы представлять как деформацию решетки с инвариантной плоскостью, то границей между когерентными областями новой и исходной фаз является инвариантная плоскость, и эта плоскость является плоскостью габитуса.

Для сохранения контакта с непревращенной частью кристалла необходимо вращение, поэтому деформация решетки с инвариантной плоскостью включает *чистую деформацию* (растяжение, сжатие, сдвиг) и *вращение*.

Экспериментальные исследования превращения аустенита в мартенсит показали, что фактическая макроскопическая деформация превращенного объема исходя из рельефа на поверхности полированного шлифа отлична от деформации решетки. Эта дополнительная деформация не должна менять решетку, т.е. являться *деформацией при инвариантной решетке*, что может быть обеспечено скольжением или двойникованием (рис. 1.89).

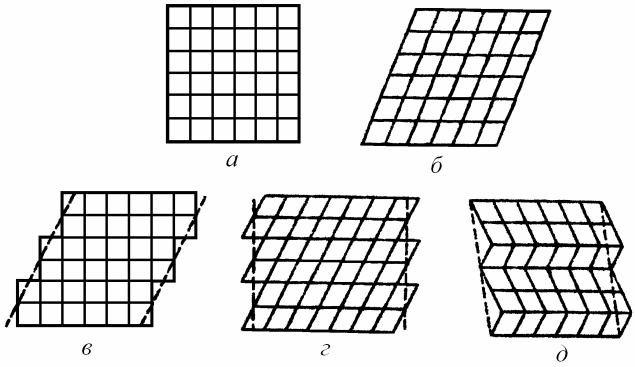


Рис. 1.89. Деформация решетки и деформация при инвариантной решетке: *а* − исходная решетка, *б* − деформация решетки, *в* − деформация формы в результате деформации скольжением с инвариантной решеткой, *г* − отсутствие деформации формы в результате комбинации деформации решетки и деформации с инвариантной решеткой, *д* − деформация формы при инвариантной решетке

1.8.2. Кристаллография мартенситных превращений

При мартенситном превращении в сталях ГЦК решетка аустенита (твердого раствора углерода в γ-Fe) переходит в объемноцентрированную тетрагональную (ОЦТ) решетку мартенсита. Первые *ориентационные соотношения Бейна* появились из рассмотрения сдвоенной ГЦК ячейки γ-фазы (аустенита) и выделенной ОЦТ ячейки (рис. 1.90):

$$(001)_\gamma \parallel (001)_\alpha ,$$
$$[100]_\gamma \parallel [110]_\alpha .$$

Для превращения выделенной ОЦТ ячейки в ячейку мартенсита прикладывается *деформация Бейна* $\boldsymbol{B}$

$$\boldsymbol{B} = \begin{pmatrix} 1{,}12 & 0 & 0 \\ 0 & 1{,}12 & 0 \\ 0 & 0 & 0{,}83 \end{pmatrix}, \qquad (1.154)$$

которая связана с растяжением вдоль осей $[100]_\alpha$ и $[010]_\alpha$ на ≈ 12% и сжатием на ≈ 17% в направлении $[001]_\alpha$. Ориентационные соотношения Бейна наблюдаются при превращении в очень тонких пленках.

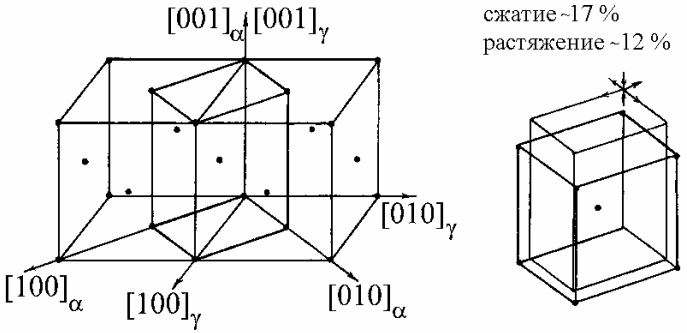
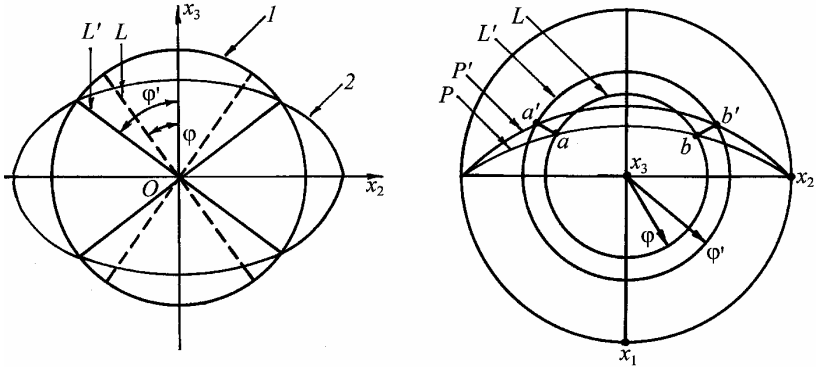


Рис. 1.90. Соответствие решеток для превращения ГЦК аустенита в ОЦТ мартенсит:
а − сдвоенная ГЦК ячейка с ОЦ тетрагональной ячейкой; *б* − деформация Бейна, переводящая ОЦ тетрагональную ячейку в ОЦТ ячейку мартенсита

Деформация Бейна не обладает инвариантной плоскостью. Действительно, в результате приложения деформации Бейна сфера единичного радиуса *1* превращается в эллипсоид *2* (рис. 1.91,*а*), пересечение которых дает конус неискаженных направлений *L*', в который после деформации перешел конус *L*.

Если инвариантная плоскость *P*' после деформации Бейна проходит через неискаженные направления *a*' и *b*' (рис. 1.91,*б*), то до деформации она проходила через направления *a* и *b* (плоскость *P*). Поскольку угловые расстояния между неискаженными направлениями не сохраняются, то выбранная плоскость *P* не является инвариантной.

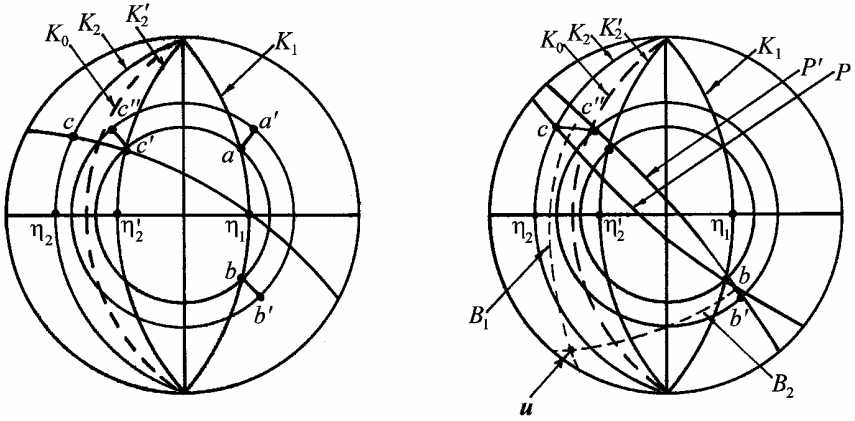
Поскольку пластическая деформация скольжением сопровождается поворотом кристалла, комбинация скольжения и деформации Бейна не приводит к появлению инвариантной плоскости.



а *б*

Рис. 1.91. Геометрическая интерпретация деформации Бейна:
а − плоское сечение сферы единичного радиуса (*1*) переходит в эллипс (*2*);
б − на стереографической проекции

Инвариантная плоскость может быть получена при добавлении к деформации Бейна двойникования (рис. 1.92).



а *б*

Рис. 1.92. Нахождение инвариантной плоскости при сочетании двойникования и деформации Бейна:
а − двойникование по плоскостям K_1 и K_2 и направлениям η_1 и η_2;
б − вращение инвариантной плоскости вокруг оси ***u***

В качестве одного из неискаженных направлений можно выбрать направление b в плоскости двойникования K_1, которое после приложения деформации Бейна перейдет в b'. Второе неискаженное направление c выбирают в плоскости двойникования K_2, после двойникования оно переходит в c' и после деформации Бейна в c''. Инвариантная плоскость P первоначально проходит через b и c, а после двойникования и деформации Бейна через b' и c'' (плоскость P'). Вращение инвариантной плоскости происходит вокруг оси $\boldsymbol{u}$, расположенной на пересечении биссекторных плоскостей B_1 и B_2.

В обычных (массивных) образцах стали с содержанием 0,5−1,4 массовых процента углерода выполняются *ориентационные соотношения Курдюмова–Закса*:

$$(111)_\gamma \parallel (011)_\alpha$$
$$\left[10\bar{1}\right]_\gamma \parallel \left[11\bar{1}\right]_\alpha .$$

Габитусная плоскость находится в области {522} − {952}.

В сплавах выполняются *ориентационные соотношения Нишиямы*:

$$(111)_\gamma \parallel (011)_\alpha$$
$$\left[1\bar{1}2\right]_\gamma \parallel \left[11\bar{1}\right]_\alpha .$$

Габитусная плоскость расположена около {15 10 3}.

Некоторые полиморфные превращения носят мартенситный характер. Так, при полиморфном превращении ОЦК ячейки β-Zr в ГПУ ячейку α-Zr выполняются *ориентационные соотношения Бюргерса*:

$$\{110\}_\beta \parallel \{0001\}_\alpha$$
$$\left\langle 111\right\rangle_\beta \parallel \left\langle 2\bar{1}\bar{1}0\right\rangle_\alpha .$$

Более подробный анализ требует рассмотрения дислокационных механизмов, кинетики и термодинамики мартенситных превращений.

Контрольные вопросы, задачи и упражнения

1. Что такое кристалл в современном понимании?
2. Что такое габитус кристалла, соответственные плоскости кристалла?
3. Сформулируйте закон постоянства углов.

4. Сформулируйте закон рациональных параметров.

5. Какие свойства кристалла являются макроскопическими?

6. Какие свойства кристалла являются микроскопическими?

7. Что такое гомологические точки кристалла?

8. Сформулируйте математические постулаты кристаллического пространства.

9. Что такое шар однородности и шар дискретности?

10. В чем отличие решетки и структуры кристаллов?

11. На стереографической проекции показана зона плоскостей. Как будет выглядеть эта же зона плоскостей на гномостереографической проекции?

12. Что такое кристаллографические индексы направления?

13. Определите кристаллографические индексы направлений, проходящих через точки соответственно [[0 0 0]] и [[1 1 –1/2]]; [[1/3 1 1]] и [[0 3/4 1]]; [[–2/3 0 1]] и [[1 0 1/2]].

14. Что такое кристаллографические индексы плоскости?

15. Определите кристаллографические индексы плоскости, отсекающей на осях координат *x, y, z* отрезки длиной соответственно 1, –1/2, 1/3; –1/3, 1, 1/2; 1/2, 1/4, 1/2.

16. Покажите в элементарной ячейке плоскости $(3\,\bar{2}\,1)$, $(\bar{1}\,20)$.

17. Входят ли плоскости $(12\,\bar{3}\,)$, (111), $(01\,\bar{1}\,)$ в зону плоскостей с осью [111]?

18. Покажите в элементарной ячейке гексагональной сингонии плоскости $(1\,\bar{1}\,02)$, $(11\,\bar{2}\,0)$ и направления $[1\,\bar{1}\,02]$, $[11\,\bar{2}\,0]$.

19. Определите в трех- и четырехиндексном обозначении индексы оси зоны, содержащей плоскости $(01\,\bar{1}\,1)$ и $(000\,\bar{1}\,)$.

20. Определите угол между [100] и [110], [110] и $[11\,\bar{1}\,]$, [123] и (123), (100) и $(1\,\bar{1}\,0)$, (100) и $(1\,\bar{1}\,\bar{1}\,)$ в кубическом кристалле.

21. Определите угол между [100] и [110], [100] и [011], [110] и (100), (100) и (011), (110) и [110] в ромбическом кристалле.

22. Определите угол между [100] и [110], [010] и [011], [110] и (110), (100) и (110), [011] и (011) в тетрагональном кристалле.

23. Определите угол между [100] и [010], $[11\,\bar{2}\,0]$ и $[\,\bar{1}\,2\,\bar{1}\,0]$, $[11\,\bar{2}\,0]$ и $(11\,\bar{2}\,0)$, (100) и (010), $(11\,\bar{2}\,0)$ и $(\,\bar{1}\,2\,\bar{1}\,0)$ в гексагональном кристалле.

24. Совпадает ли точка первого рода (011) с точкой второго рода [011] в тетрагональных кристаллах?

25. Докажите, что в гексагональных кристаллах точки первого рода в четырех индексном обозначении {*hki*0} совпадают с точками второго рода <*hki*0>.

26. Определите угол между базисными векторами примитивной ячейки, выбранной в ГЦК решетке.

27. Найдите угол между базисными векторами $\boldsymbol{b}_1$ и $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_2$ и $\boldsymbol{b}_3$ в гексагональном кристалле.

28. Какие индексы будут у $(1\,\bar{1}\,0)$ и $[1\,\bar{1}\,0]$ кубического кристалла после перехода в систему координат, связанную с примитивной ячейкой?

29. Укажите количество и индексы плоскостей, образующих огранку ячейки Вигнера-Зейтца для ГЦК решетки.

30. Укажите количество и индексы плоскостей, образующих огранку зоны Бриллюэна для ГЦК решетки.

31. Укажите количество и индексы плоскостей, образующих огранку ячейки Вигнера-Зейтца для ОЦК решетки.

32. Укажите количество и индексы плоскостей, образующих огранку зоны Бриллюэна для ОЦК решетки.

33. Почему в кристаллах отсутствуют поворотные оси пятого порядка?

34. Запишите матрицу поворота $\boldsymbol{C}_4^{[0\bar{1}0]}$ – вокруг оси $\left[0\,\bar{1}\,0\right]$ на 90° по часовой стрелке.

35. Запишите матрицу поворота $\boldsymbol{C}_3^{[1\bar{1}1]}$ – вокруг оси $\left[1\,\bar{1}\,1\right]$ на 120° против часовой стрелки.

36. Запишите матрицу поворота $\boldsymbol{C}_2^{[110]}$ – вокруг оси $[110]$ на 180°.

37. Запишите матрицы поворота: $\boldsymbol{C}_4^{[001]}$ – вокруг оси [001] на 90° против часовой стрелки, $\boldsymbol{C}_2^{[01\bar{1}]}$ – вокруг оси $\left[01\,\bar{1}\right]$ на 180°. Найти матрицу $\boldsymbol{C} = \boldsymbol{C}_2^{[01\bar{1}]}\,\boldsymbol{C}_4^{[001]}$. Определите для матрицы $\boldsymbol{C}$ порядок оси симметрии, тип оси симметрии − поворотная или инверсионная − и кристаллографические индексы оси поворота.

38. Найдите аналитический результат последовательного выполнения операций симметрии $\sigma^{(1\bar{1}0)}\,\sigma^{(101)}$, где $\sigma^{(101)}$ – отражение в плоскости (101) и $\sigma^{(1\bar{1}0)}$ – отражение в плоскости $\left(1\,\bar{1}\,0\right)$. Определите для результирующей операции порядок, тип и индексы оси симметрии.

39. Найдите аналитический результат последовательного выполнения операций симметрии $\sigma^{(011)}\,i$, где i − центр симметрии, $\sigma^{(011)}$ – отражение в плоскости (011). Определите для результирующей операции порядок, тип и индексы оси симметрии.

40. Найдите аналитический результат последовательного выполнения операций симметрии $\boldsymbol{C}_3^{[\bar{1}\,\bar{1}\,1]}\,i$, где i − центр симметрии, $\boldsymbol{C}_3^{[\bar{1}\,\bar{1}\,1]}$ – поворот

вокруг оси $[\bar{1}\,\bar{1}\,1]$ на 120° по часовой стрелке. Определите для результирующей операции порядок, тип и индексы оси симметрии.

41. Найдите аналитический результат последовательного выполнения операций симметрии $\boldsymbol{C}_2^{[101]}\,\sigma\left(01\,\bar{1}\right)$, где $\boldsymbol{C}_2^{[101]}$ – поворот вокруг оси [101] на 180°, $\sigma^{\left(01\,\bar{1}\right)}$ – отражение в плоскости $\left(01\,\bar{1}\right)$. Определите для результирующей операции порядок, тип и индексы оси симметрии.

42. Перечислите групповые постулаты.

43. Что такое генератор группы?

44. Найдите для элемента a_t циклический группы порядка n обратный элемент.

45. Какой физический смысл вхождения элементов симметрии в один класс сопряженных элементов?

46. Объясните физическую причину отсутствия в кубической сингонии базоцентрированных ячеек Бравэ.

47. Покажите плоскость скользящего отражения *n*-типа в ОЦК решетке.

48. Покажите плоскость скользящего отражения *c*-типа в ГЦК решетке.

49. Определите координационные числа и радиусы первых пяти координационных сфер в ГЦК структуре.

50. Определите координационные числа и радиусы первых пяти координационных сфер в ОЦК структуре.

51. Покажите винтовую ось четвертого порядка в алмазе.

52. Покажите плоскость скользящего отражения *d*-типа в алмазе.

53. Докажите, что в ГПУ структуре отношение $c/a = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1{,}633$.

54. Какая решетка Бравэ в ГПУ структуре α-Zr?

55. Определите координационные числа и радиусы первых пяти координационных сфер в алмазе.

56. Обладает ли сфалерит центром симметрии?

57. Определите координационные числа и радиусы координационных сфер урана по кислороду и кислорода по урану в структуре UO_2.

58. Определите координационные числа и радиусы координационных сфер кальция по титану, титана по кислороду, кислорода по кальцию, титана по кальцию, кислорода по титану, кальция по кислороду в перовските.

59. Определите элементы симметрии кристалла с точечной группой T_d ($\bar{4}\,3m$) под действием одноосного растяжения вдоль $[0\,\bar{1}\,0]$.

60. Определите элементы симметрии кристалла с точечной группой O_h под действием однородного электрического поля вдоль $[1\,\bar{1}\,\bar{1}]$.

61. Определите элементы симметрии кристалла с точечной группой *6/mmm* под действием однородного магнитного поля вдоль $[0\bar{1}10]$.

62. Определите модули Юнга E для монокристалла Cu вдоль направлений $[0\bar{1}0]$, $[10\bar{1}]$, $[\bar{1}\,\bar{1}\,1]$ (для Cu константы жесткости c_{11} = 168 ГПа, c_{12} = 121 ГПа, c_{44} = 76 ГПа).

63. Определите модули Юнга E для монокристалла Nb вдоль направлений $[100]$, $[1\bar{1}0]$, $[1\bar{1}\,\bar{1}]$ (для Nb константы жесткости c_{11} = 246 ГПа, c_{12} = 134 ГПа, c_{44} = 29 ГПа).

64. Определите модули Юнга E для монокристалла Be вдоль направлений $[\bar{2}110]$, $[1\bar{1}00]$, $[\bar{1}011]$ (для Be константы жесткости c_{11} = 292 ГПа, c_{12} = 27 ГПа, c_{13} = 14 ГПа, c_{33} = 336 ГПа, c_{44} = 162 ГПа, c_{66} = 133 ГПа, отношение c/a = 1,57).

65. Для металлического монокристалла с ГЦК решеткой, подвергнутого одноосному растяжению под действием напряжения σ вдоль $[1\bar{3}2]$, найдите сдвиговые напряжения τ в системах скольжения: первичной, сопряженной, поперечной, критической.

66. Для металлического монокристалла с ОЦК решеткой, подвергнутого одноосному растяжению под действием напряжения σ вдоль $[\bar{1}\,\bar{1}\,2]$, найдите сдвиговые напряжения τ, определяющие кристаллографическое и некристаллографическое скольжение.

67. Если в ГЦК кристалле действует первичная система скольжения $(111)[10\bar{1}]$, то какие индексы имеет поперечная система скольжения?

68. Найдите выражение для сдвигового напряжения τ по плоскости $(1\bar{1}1)$ вдоль $[10\bar{1}]$ кубического кристалла для двухосного напряженного состояния (σ_1 – вдоль $[100]$, σ_2 – вдоль $[001]$).

69. Найдите выражение для сдвигового напряжения τ по плоскости $(1\bar{1}0)$ вдоль $[111]$ кубического кристалла для двухосного напряженного состояния (σ_1 – вдоль $[101]$, σ_2 – вдоль $[\bar{1}\bar{2}\,\bar{1}]$).

70. Сколько независимых компонентов у тензора пластической дисторсии?

71. Сколько систем скольжения существует в металлах с ОЦК структурой при скольжении по $\{121\}$ вдоль <111>?

72. Сколько систем скольжения существует в металлах с ГПУ структурой при базисном скольжении?

73. Сколько систем скольжения действует в ГПУ структуре при призматическом скольжении?

74. Изобразите на стереографической проекции прямую полюсную фигуру ППФ (211) для неограниченной текстуры с осью $F \parallel$ <110>.

75. Изобразите на стандартном стереографическом треугольнике обратную полюсную фигуру ОПФ для направления F вдоль оси текстуры в кубическом кристалле с неограниченной текстурой <112>.

76. Изобразить на стандартном стереографическом треугольнике обратную полюсную фигуру ОПФ для направления G перпендикулярного оси текстуры в кубическом кристалле с неограниченной текстурой <112>.

77. Изобразите в пространстве эйлеровских углов функцию распределения ориентаций ФРО для неограниченной текстуры <112>.

78. Для текстуры прокатки кубического материала с плоскостью прокатки НН {101} и направлением прокатки НП <112> найдите кристаллографические индексы поперечного направления ПН.

79. Для текстуры прокатки кубического материала с плоскостью прокатки НН {111} и направлением прокатки НП <112> изобразите на стандартном стереографическом треугольнике обратную полюсную фигуру ОПФ для направления в плоскости прокатки под углом 30° к направлению прокатки НП.

80. Найдите выражение для расчета эйлеровских углов θ, ψ при рассмотрении ФРО для аксиальной текстуры <*mnp*> в кубическом материале.

81. Определите кристаллографические индексы направления вдоль линии краевой дислокации ГЦК кристалла с вектором Бюргерса вдоль [110], скользящей по одной из плоскостей {111}.

82. Определить кристаллографические индексы направления вдоль линии краевой дислокации ОЦК кристалла с вектором Бюргерса вдоль [111], скользящей по одной из плоскостей {112}.

83. Определите векторы Бюргерса дислокаций Шокли после расщепления полной винтовой дислокации, скользящей по плоскости $(1\,\bar{1}\,\bar{1})$ ГЦК кристалла.

84. Определите векторы Бюргерса дислокаций Шокли после поперечного скольжения и расщепления полной винтовой дислокации, скользящей по плоскости $(\bar{1}\,1\,\bar{1})$ ГЦК кристалла.

85. Определите сдвиговое напряжение $\tau_{(111)[1\bar{1}0]}$ из-за винтовой дислокации с вектором Бюргерса $\boldsymbol{b} = a/2[101]$.

86. Определите сдвиговое напряжение $\tau_{(110)[1\bar{1}1]}$ из-за краевой дислокации с вектором Бюргерса $\boldsymbol{b} = a/2[111]$.

87. Определите расстояние между дислокациями в симметричной границе наклона в Cu, если угол разворота субзерен $\alpha = 1{,}5°$ ($a_{\text{Cu}} = 0{,}362$ нм).

88. Определите угол разворота субзерен, если расстояние между дислокациями в симметричной границе наклона в W равно 2,5 мкм (a_W = = 0,316 нм)

89. Определите кристаллографические индексы малоугловой границы кручения, состоящей из винтовых дислокаций с $\boldsymbol{b}_1 = a/2[101]$, $\boldsymbol{b}_2 = a/2[110]$.

90. Определите кристаллографические индексы направлений $[0\bar{1}0]$, $[\bar{1}\,\bar{1}0]$ $[1\bar{2}\,\bar{1}]$ после перехода от решетки Бравэ $Fm3m$ к примитивной $Pm3m$.

91. Определите кристаллографические индексы плоскостей $(00\bar{1})$, $(10\bar{1})$, $(\bar{1}11)$ после перехода от решетки Бравэ $Im3m$ к примитивной $Pm3m$.

92. Определить матрицу деформации Бейна при превращении аустенита (a = 0,3584 нм) в мартенсит (a = 0,2850 нм, c = 0,2958 нм).

93. Определите углы между направлениями [101] и $[11\bar{1}]$, [011] и $[\bar{1}01]$ аустенита (a = 0,3610 нм) после превращения в мартенсит (a = = 0,2845 нм, c = 0,3020 нм).

94. Определите углы между плоскостями $(\bar{1}0\bar{1})$ и $(\bar{1}\,\bar{1}1)$, $(0\bar{1}1)$ и (101) аустенита (a = 0,3610 нм) после превращения в мартенсит (a = =0,2845 нм, c = 0,3610 нм).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Современная кристаллография (в 4-х томах). Том 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии./ Б.К. Вайнштейн − М.: Наука, 1979. – 384 с.

2. Современная кристаллография (в 4-х томах). Том 2. Структура кристаллов./ Б.К. Вайнштейн, В.М Фридкин., В.Л. Инденбом − М.: Наука, 1979. – 312 с.

3. Современная кристаллография (в 4-х томах). Том 4. Физические свойства кристаллов./ Л.А. Шувалов, А.А. Урусовская, И.С. Желудев и др. − М.: Наука, 1981. – 496 с.

4. Кристиан. Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория /Пер. с англ. − М.: Мир, 1978. – 806 с.

5. Васильев Д.М. Физическая кристаллография. − М.: Металлургия, 1972. – 280 с.

6. Васильев Д.М. Физическая кристаллография. – 2-е изд., пер. и доп. − М.: Металлургия, 1981. – 256 с.

7. Русаков А.А. Рентгенография металлов. − М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.

8. Русаков А.А., Яльцев В.Н. Основы рентгенографии металлов. Ч. I. − М.: МИФИ, 1994. – 172 с.

9. Чупрунов Е.В., Хохлов А., Фаддеев М.А. Основы кристаллографии. − М.: Физматлит, 2004. – 500 с.

10. Кристаллография. Рентгенография и электронная микроскопия. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. − М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

11. Шаскольская М.П. Кристаллография. −М.: Высш. школа, 1976. – 391 с.

12. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч.I. Дефекты решетки. − М.: Металлургия, 1982. – 280 с.

13. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч.II. Дефорация. − М.: МИСИС, 1997. – 527 с.

14. Новиков И.И., Розин К.М. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. −М.: Металлургия, 1990. – 336 с.

15. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. − М.: Металлургия, 1980. – 156 с.

16. Келли А. Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах/ Пер. с англ. − М.: Мир, 1974. – 496 с.

17. Физическое металловедение /Под ред. Р.У. Кана. Вып. 1. Атомное строение металлов и сплавов. – М.: Мир, 1967. – 334 с.

18. Физическое металловедение /Под ред. Р.У. Кана. Вып. 2. Фазовые превращения. Металлография. – М.: Мир, 1968. – 490 с.

19. Физическое металловедение /Под ред. Р.У. Кана. Вып. 3. Дефекты кристаллического строения. Механические свойства металлов и сплавов. – М.: Мир, 1968. – 484 с.

20. Физическое металловедение /Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. –3-е изд., пер. и доп. – В 3-х т. − Т. 1. Атомное строение металлов и сплавов/Пер. с англ. − М.: Металлургия, 1987. – 640 с.

21. Физическое металловедение /Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. − 3-е изд., пер. и доп. – В 3-х т. – Т. II. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами/Пер. с англ. − М.: Металлургия, 1987. – 624 с.

22. Физическое металловедение /Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. − 3-е изд., пер. и доп. – В 3-х т. – Т. III. Физико-механические свойства металлов и сплавов/Пер. с англ. − М.: Металлургия, 1987. – 663 с.

23. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии/Пер. с польск. / Под ред. проф. В.А. Франк-Каменецкого – Л.: Химия, 1974. – 496 с.

24. Баррет Ч.С., Масальский Т.Б. Структура металлов/Пер. с англ. в двух частях. – М.: Металлургия, 1984. – 352 с.

25. Вустер У. Применение тензоров и теории групп для описания физических свойств кристаллов/Пер. с англ. – М.: Мир, 1977. – 384 с.

Глава 2. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Реальный кристалл отличается от идеального наличием различного рода дефектов.

Дефекты кристаллического строения подразделяются по геометрическим признакам на четыре класса.

Точечные. Имеют атомные размеры во всех трех измерениях. Их размеры во всех направлениях не больше нескольких атомных диаметров. К точечным дефектам относятся: вакансии, межузельные атомы и всевозможные их сочетания, их комплексы, атомы примеси.

Линейные. Имеют атомные размеры в двух измерениях, а в третьем они значительно большего размера, который может быть соизмерим с длиной кристалла. К линейным дефектам относятся дислокации, дисклинации, цепочки вакансий и междоузельных атомов.

Поверхностные. Имеют атомные размеры только в одном измерении. К ним относятся поверхность, границы зерен, фаз, двойников; дефекты упаковки; границы доменов в сверхструктуре и т.п.

Объемные. В отличие от перечисленных выше дефектов, имеют во всех измерениях относительно большие размеры, несоизмеримые с атомными. К ним относятся поры, трещины, выделения и т.д.

Дислокации являются особым типом несовершенств в решетке, резко отличным по своей природе от других, в том числе и линейных, несовершенств. В настоящее время с использованием теории дислокаций рассматриваются многие процессы, протекающие в кристаллах, такие, как пластическая деформация, кристаллизация из расплава, фазовые и структурные превращения в твердом состоянии и многие другие.

2.1. Точечные дефекты

Точечные дефекты влияют на многие физические свойства вещества и играют важную роль в процессах, связанных с диффузией, фазовыми превращениям, радиационными воздействиями. Особенно

чувствительны к присутствию этих несовершенств механические характеристики металлов, так как точечные дефекты взаимодействуют с дислокациями и тем самым влияют на их подвижность.

2.1.1. Вакансии и межузельные атомы

В совершенном кристалле атомы расположены строго периодически. В реальном кристалле эта периодичность нарушена несовершенствами. Наиболее простыми структурными дефектами в чистом кристалле являются вакансии и межузельные атомы. Точечные дефекты весьма локализованы и характеризуются тем, что искажения решетки сосредоточены в районе одного узла.

Вакансия, как это следует из ее названия, представляет собой пустой узел кристаллической решетки (рис. 2.1), а межузельный атом – это атом, расположенный в междоузлии. В то время как вакансии всегда расположены в узлах решетки, для межузельных атомов рассматривают более чем одну возможную конфигурацию, что связано с изменением энергии кристалла при образовании дефекта в зависимости от его расположения.

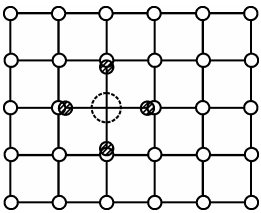


Рис. 2.1. Схематическое изображение вакансии

2.1.2. Энергия образования точечных дефектов

Одним из основных параметров, характеризующих точечный дефект, является энергия его образования E^F. Как мы увидим, величина энергии образования точечного дефекта определяет их концентрацию в кристалле, находящемся в равновесном состоянии.

Существует ряд способов расчета энергии образования вакансий. Кратко остановимся на качественном описании некоторых из них.

Энергию образования вакансии проще всего рассчитать, рассмотрев кристалл, сдерживаемый центральными силами, и предположив, что перераспределение электронов или атомов вблизи вакансии отсутствует. В этом случае энергия образования вакансии равна энергии решетки твердого тела (в расчете на один атом).

Пусть $E(r)$ – потенциальная энергия взаимодействия атома с другим атомом решетки, находящимся от него на расстоянии r. Энергия решетки, или энергия связи на атом

$$E_{\text{с}} = -\frac{1}{2}\sum_{k} E(r_k)\,,$$

где k – индекс суммирования по всем атомам решетки, а коэффициент 1/2 необходим для того, чтобы избежать двукратного учета парных взаимодействий.

Итак, энергия образования вакансии $E_v^F = E_{\text{с}}$. Результат, который может быть получен из этих простых соображений, сильно завышен, так как не учитывается выигрыш энергии за счет перераспределения электронов и атомов вокруг вакансии. С учетом этого энергию образования вакансии можно записать как $E_v^F = (E_{\text{с}} - W)$, где W – суммарная энергия релаксации. Главной трудностью при расчете энергии образования дефектов является оценка W.

В теоретической физике твердого тела усилиями Хантингтона, Зейтца, Фуми, Зегера, Бросса и др. разработано несколько моделей оценки энергии решетки и суммарной энергии релаксации. В табл. 2.1 представлены различные теоретические оценки энергии образования вакансии в металлах.

Таблица 2.1

Расчетные значения энергии образования вакансии E_v^F в металлах

Металл	E_v^F, эВ	Автор
Cu	1–1,2	Хантингтон и Зейтц
Cu	0,9	Фуми
Cu	0,81	Зегер и Бросс
Cu	1,0	Зегер и Манн
Ag	0,6	Фуми
Ag	0,92	Зегер и Бросс
Au	0,6	Фуми
Au	0,77	Зегер и Бросс

В целом считают, что эти результаты согласуются удовлетворительно. После удаления атома из решетки смежные атомы для сохранения равновесия должны сместиться, очевидно, к центру ва-

кансии, что вызывает некоторое смещения всех остальных атомов. Эту трансформацию решетки и образование вакансии можно описать с помощью поля смещения $\boldsymbol{U}(\boldsymbol{r})$, в котором $\boldsymbol{r}$ – вектор, соединяющий центр вакансии с узлами решетки.

Величина смещения $\boldsymbol{U}(\boldsymbol{r})$ должна убывать с расстоянием r, причем есть такое r_0, что для $r > r_0$ смещения атомов описывает линейная теория упругости. Здесь вакансию можно заменить «эквивалентной схемой», где к каждому из смежных с вакансией атомов приложена точечная сила $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r})$, создающая в сплошной упругой среде заданные смещения $\boldsymbol{U}(\boldsymbol{r})$. Их можно найти из дискретной модели вакансии или грубо оценить: $|\boldsymbol{U}| < b/3$ (если следующие соседи сместились незначительно, то на длине $4b$ размещены три атома). Отображающие вакансию точечные силы составляют пары противоположных сил на одной оси – упругие диполи. Для изотропной неограниченной сплошной среды известно поле упругого диполя. Известно и численное исследование анизотропной дискретной задачи о смещениях в гармоническом приближении. В кубических решетках вакансию характеризуют три равных взаимно перпендикулярных упругих диполя – центр дилатации. В изотропной среде его поле сферически симметрично. Тогда возможно дальнейшее упрощение: заменим шесть сил, изображающих вакансию, таким давлением, равномерно распределенным изнутри сферической полости радиуса $r \sim b$, чтобы на поверхности полости получились смещения $U(b)$. При сферической симметрии все смещения направлены по радиусу. В этом поле нормальные напряжения убывают с расстоянием как r^{-3}, плотность энергии как $e_{ii}^2 \sim r^{-6}$ (e_{ii} – нормальные напряжения), а полная упругая энергия как $U \sim \int_b^r e_{ii}^2 r^2 dr \sim r^{-3}$, так что, например, разница между энергией поля в сфере $r = 5b$ и во всем кристалле ($r \to \infty$) составляет меньше 1%, т.е. вся энергия вакансии сосредоточена в её ближайших окрестностях ($r \sim 2b$), где всего несколько десятков атомов. Их линейные и дискретные взаимодействия и определяют энергию образования вакансии E_v^F.

При необходимости грубо оценить E_v^F можно по энергии парной связи $U_{AA}= 2H/z$, найденной через теплоту сублимации H и координационное число решетки z. Образование вакансии разрывает z связей в первой координационной сфере, и $E_v^F \approx zU_{AA}= 2H$. Из сравнения H и энергии вакансии, определенной экспериментально, видно, что оценка завышает E_v^F в несколько раз. Причина заключается в том, что теплота сублимации приписывается связям только в первой координационной сфере и, кроме того, не учитывается, что после удаления одного атома система релаксирует, о чем уже говорилось выше.

Энергия образования вакансии для большинства металлов хорошо согласуется с температурой их плавления $T_{пл}$, т.е. $E_v^F \approx 8kT_{пл}$ (k – постоянная Больцмана).

Энергия образования межузельного атома зависит от того, какую позицию он занимает в кристаллической решетке. Различные конфигурации межузельных атомов рассчитывались с помощью быстродействующих вычислительных машин. Для ГЦК решетки рассматривались три конфигурации: объемно-центрированная, расщепленная и конфигурация краудиона. Объемно-центрированная и расщепленная (гантельная) конфигурации представлены на рис. 2.2.

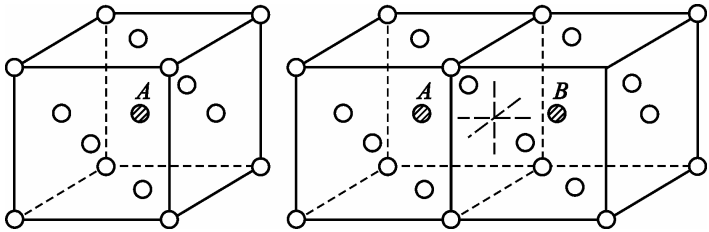


Рис. 2.2. Объемно-центрированная (*а*) и гантельная (расщепленная) (*б*) конфигурации межузельного атома в ГЦК структуре

Гантельная конфигурация образуется при подходе межузельного атома к центру одной из граней, в результате чего атом из центра грани смещается и образует с межузельным атомом пару – гантель.

Краудион представляет собой межузельный атом, локализованный вдоль направления плотной упаковки так, что смещение атомов из равновесных положений линейно падают по мере удаления от центра искажения, а движение всего краудиона может происходить только вдоль направления атомного ряда (рис. 2.3).

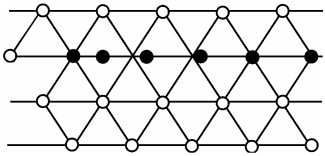


Рис. 2.3. Краудион в ГЦК структуре вдоль направления <110>

При компьютерном моделировании взаимодействия атомов прослежено движение смещенных атомов по отношению к равновесному положению. Установлено, что объемно-центрированная конфигурация межузельного атома (см. рис. 2.3) является нестабильной: атом, помещенный в эту позицию, быстро передвигается из центра куба в направлении к одному из ближайших узлов и образует расщепленную конфигурацию, сместив соседа с занимаемой им первоначально позиции. В случае меди расчет дал для расстояния между атомами в расщепленной конфигурации величину 0,6 постоянной решетки. Устойчивость расщепленной конфигурации в гранецентрированных металлах была подтверждена рядом других теоретических расчетов. Расчеты показали также, что разница энергий между расщепленной и объемно-центрированной конфигурациями невелика, т.е. порядка 0,2 эВ.

В дальнейшем предполагается, что межузельные атомы имеют расщепленную конфигурацию, однако надо иметь в виду, что вследствие малого различия энергий двух конфигураций результаты теоретических расчетов нельзя считать окончательными. Точная величина энергии образования межузельного атома неизвестна. Наиболее достоверное значение для меди равно 3 эВ.

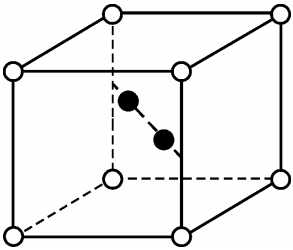


Рис. 2.4. Конфигурация междоузельного атома в ОЦК структуре вдоль направления <110>

Компьютерные расчеты показали, что устойчивой формой межузельного атома в альфа-железе (ОЦК решетка) является расщепленная конфигурация, показанная на рис. 2.4. Эксперименты и расчеты показывают, что энергия образования межу-

зельного атома в несколько раз больше, чем энергия образования вакансии (несколько эВ). Это превышение связано со значительными искажениями решетки, возникающими при образовании межузельного атома.

Искажение кристаллической решетки, вызываемое точечными дефектами. Когда в решетке кристалла возникает дефект, атомы, расположенные в непосредственной близости от него, перестраиваются в конфигурацию с минимальной энергией. Это смещение атомов представляет собой искажение решетки, связанное с наличием дефекта, и является важным свойством последнего. Как говорилось выше, это искажение, называемое атомной релаксацией, существенно снижает энергии образования и миграции дефектов. Те же методы, которые были использованы при расчете энергий образования и миграции точечных дефектов, использовались и для расчета искажений.

Для того чтобы провести точный расчет релаксации атомов вокруг дефекта, нужно рассмотреть не только смещение атомов, являющихся его ближайшими соседями, но и ближайших соседей последних и т.д. Также необходимо учесть влияние новых положений атомов во второй координационной сфере на конфигурацию атомов, ближайших к дефекту, и т.д. Таким образом, расчет релаксации сводится к определению расположения атомов, соответствующего минимуму энергии, во всех координационных сферах, которые дают существенный вклад в полную энергию. Первые расчеты такого рода были проведены для меди с учетом релаксации только ближайших к дефекту соседей. Полученные результаты показывают, что ближайшие к вакансии соседи релаксируют в сторону вакансии приблизительно на 2 % (рис. 2.5), в то время как релаксация ближайших соседей межузельного атома, для которого принимается объемно-центрированная конфигурация, составляет около 10 % (в направлении от дефекта).

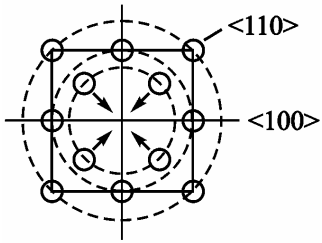


Рис. 2.5. Схема смещения атомов около вакансии в плоскости {100} ГЦК структуры

Все проведенные расчеты сходятся в одном: искажения решетки при удалении от дефекта убывают немонотонно. Так, хотя искажения во второй координационной сфере, окружающей вакансию, по абсолютной величине малы по сравнению с искажением в первой, они имеют противоположный знак, т.е. атомы смещены не по направлению к вакансии, что означает, что искажения вокруг точечного дефекта анизотропны. Знак смещения атомов второй координационной сферы, окружающей межузельный атом, не определен, так как смещения здесь малы и неточности расчетов играют большую роль. Существенно, однако, то, что смещения во второй координационной сфере оказываются значительно меньшими, чем в первой и третьей сферах.

Область вокруг дефекта, где создаются заметные смещения (порядка нескольких атомных параметров), называется *ядром дефекта*. Некоторые расчетные результаты по искажению решетки вокруг точечных дефектов приведены в табл. 2.2, из которой видно, что в ОЦК металлах эти релаксационные сдвиги значительно больше, чем в ГЦК металлах, так как ОЦК решетка не является плотноупакованной.

Таблица 2.2

Искажение атомной структуры вокруг дефектов (релаксация атомов в прилегающих к дефекту первых координационных сферах, выраженная в долях расстояния между ближайшими атомами)

Металл	Тип решетки	Тип дефекта	Порядковый номер сферы		
			1	2	3
Cu	ГЦК	Вакансия	– 0,021	0,002	–0,002
Cu		Межузельный атом (ОЦК конфигурация)	0,149		0,032
Fe	ОЦК	Вакансия	– 0,061	0,021	–0,003
Na		Межузельный атом	0,3		

Знак «–» означает смещение атомов в сторону дефекта.

Равновесная концентрация точечных дефектов. В идеальной кристаллической решетке, в которой все N узлов заняты N атомами,

конфигурационная энтропия S равна нулю. Действительно, согласно соотношению Больцмана, $S = \mathrm{k}\ln W$, где k – постоянная Больцмана, W – число способов, которыми можно осуществить данное состояние. Таким образом, конфигурационная энтропия является мерой беспорядка в расположении элементов системы: если систему можно построить единственным способом, т.е. положение всех ее элементов точно известно, то $S = 0$.

В соответствии с принципами квантовой механики все одинаковые атомы неразличимы (тождественны). Поэтому перестановка двух атомов не изменяет систему, и N атомов в N узлах можно расположить единственным образом ($W = 1$), откуда и следует $S = 0$.

Рассмотрим тело из N узлов и $(N - 1)$ атомов, т.е. с одной вакансией. Пусть N достаточно велико, чтобы можно было пренебречь поверхностными слоями и считать все узлы решетки тождественными. Тогда такое состояние можно осуществить, помещая вакансию в 1, 2, 3, ..., N-й узлы решетки, т.е. $W_1 = N$, $S = \mathrm{k}\ln N$.

Аналогично тело, состоящее из $(N - 2)$ атомов и двух вакансий, имеет энтропию

$$S_2 = \mathrm{k}\ln\left[\frac{1}{2}N(N-1)\right].$$

Множитель $\frac{1}{2}$ учитывает, что перестановка вакансий не изменяет конфигурации системы, ибо они неразличимы так же, как и атомы. Например, состояние, в котором первая вакансия находится в i-м узле, а вторая в j-м, и состояние, в котором первая находится в j-м, а вторая – в i-м, тождественны.

Проводя аналогичные рассуждения, получим:

$$W_1 = N, \quad S_1 = \mathrm{k}\ln N,$$

$$W_2 = \frac{1}{2}N(N-1), \quad S_2 = \mathrm{k}\ln\left[\frac{1}{2}N(N-1)\right],$$

$$\vdots$$

$$S_n = \mathrm{k}\ln\frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

Термодинамическому равновесию системы, находящейся при постоянном внешнем давлении (условие, выполняемое для большинства твердых тел), отвечает минимум свободной энергии тела $G = H - TS$ (H – энтальпия системы; T – температура).

Если энергия образования одного дефекта равна E_v^F, то для изменения свободной энергии кристалла, при образовании n_v дефектов при температуре T имеем:

$$\Delta G = n_v\ E_v^F\ - T(S + n_v S^{/}).$$

Здесь предполагается, что n_v/N столь мало, что дефекты не воздействуют друг с другом. Добавочный энтропийный член $n_v S^{/}$ отражает то обстоятельство, что каждый дефект может добавить кристаллу некую энтропию $S^{/}$, благодаря влиянию на колебания соседних с ним атомов. Число вакансий n_v, обусловливающее минимальную свободную энергию ΔG, получим, если положим

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_v} = \frac{\partial}{\partial n_v}\,[n_v E_v^F - T(S + n_v S')] = 0$$

или

$$E_v^F\ - \frac{\partial}{\partial n_v} TS - TS' = 0. \qquad (2.1)$$

Распишем выражение (2.1) с учетом того, что

$$S = \mathrm{k}\,\ln W = \mathrm{k}\,\ln \frac{N!}{n_v!(N - n_v)!}.$$

Преобразуя это выражение так, чтобы удобно было воспользоваться приближениями Стирлинга ($\ln X! \approx X\,\ln X - X$ для больших X), имеем:

$$S = \mathrm{k}[N\,\ln N - n_v\,\ln n_v - (N - n_v)\,\ln\,(N - n_v)].$$

Тогда выражение (2.1) запишется в виде

$$E_v^F\ - \mathrm{k}T \frac{\partial}{\partial n}\,[N\,\ln N - n_v\,\ln n_v - (N - n_v)\,\ln\,(N - n_v)]$$

или

$$\frac{n_v}{N - n_v} = \exp\left(\frac{S'}{\mathrm{k}}\right)\,\exp\left(-\frac{E_v^F}{\mathrm{k}T}\right). \qquad (2.2)$$

Так как в данном случае $n_v << N$, выражение (2.2) можно записать в виде

$$\frac{n_v}{N} = \exp\left(\frac{S'}{\mathrm{k}}\right) \exp\left(-\frac{E_v^F}{\mathrm{k}T}\right). \qquad (2.3)$$

В ГЦК металлах $\exp\left(\frac{S'}{\mathrm{k}}\right)$ близко к единице, так что относительная концентрация вакансий C_v в основном определяется выражением

$$C_v = \frac{n_v}{N} = \exp\left(-\frac{E_v^F}{\mathrm{k}T}\right). \qquad (2.3а)$$

Выражение (2.3,*а*) имеет простой физический смысл: $\exp\left(-\frac{E_v^F}{\mathrm{k}T}\right)$ – вероятность тепловой флуктуации с энергией E_v^F. Таким образом, $N\exp\left(-\frac{E_v^F}{\mathrm{k}T}\right)$ определяет число вакансий.

Данное выражение, естественно, можно использовать и для определения равновесной концентрации межузельных атомов, только под знаком экспоненты энергию образования вакансии надо заменить на энергию образования межузельного атома.

Равновесная концентрация точечных дефектов сильно зависит от величины энергии образования и повышается с увеличением температуры. Например, если для энергии образования вакансий принять значения 1,1 эВ (что близко к истинным значениям энергии образования вакансий для многих металлов), то расчетные величины относительной концентрации вакансий C_v в зависимости от температуры (T, К) будут следующие: при 300 К $C_v \sim 10^{-19}$; при 700 К – 10^{-8}; при 1100 К – 10^{-5}; при 1350 К – 10^{-4}.

Концентрация вакансий при температуре плавления примерно постоянна для всех металлов и составляет $\sim 10^{-4}$, т.е. при повышенных температурах концентрация вакансии достигает достаточно высоких значений, что может оказать достаточно сильное влияние, а в ряде случаев (например, в случае диффузии) и определяет про-

текание физических процессов. Так как энергия образования межузельного атома в несколько раз больше энергии образования вакансии, то равновесная концентрация межузельных атомов даже при температуре, близкой к температуре плавления, очень мала (порядка 10^{-10} см$^{-3}$). Поэтому при рассмотрении многих физических процессов равновесную концентрацию межузельных атомов можно не учитывать.

Легирование чистых металлов должно привести к изменению равновесной концентрации точечных дефектов. В качестве примера рассмотрим твердый раствор замещения. Поскольку размеры атома замещения всегда отличаются от размеров атома растворителя, то они будут вносить искажения в кристаллическую решетку. Поэтому энергия образования, например, вакансии в узле решетки, соседнем с атомом примеси, будет отличаться от энергии образования вакансии в чистом металле. Из общих соображений можно предположить, что если атом замещения меньше матричного атома, то энергия образования вакансии в соседнем с ним узле будет больше по сравнению с чистым металлом и наоборот. Тогда, если энергия образования вакансии в чистом металле E_v^F, то энергию образования вакансии в соседнем с атомом замещения узле решетки запишем как ($E_v^F - B_{iv}$), где B_{iv} – энергия связи атома замещения и вакансии. Если концентрация инородных атомов C_i, то в кристалле заданного объема число узлов решетки соседних с этими атомами можно определить следующим образом: $N_i = N_0 C_i z$. Здесь N_0 – общее число узлов решетки в кристалле данного объема; z – координационное число (число ближайших соседей). Проведя рассуждения, аналогичные используемым при выводе выражения (2.3,*а*), можно определить концентрацию вакансий в данном сплаве:

$$C_v = (1 - C_i z)\exp\left(-\frac{E_v^F}{\mathrm{k}T}\right) + \mathrm{C}_i z\left(\frac{E_v^F - B_{iv}}{\mathrm{k}T}\right). \qquad (2.4)$$

Выражение справедливо для достаточно малых концентраций примеси, когда первые координационные сферы вблизи атомов замещения не пересекаются. Можно показать, что даже для очень малых концентраций C_i, таких, что $C_i z << 1$, возможно образование

основной части вакансий рядом с атомами замещения. Это будет в том случае, если

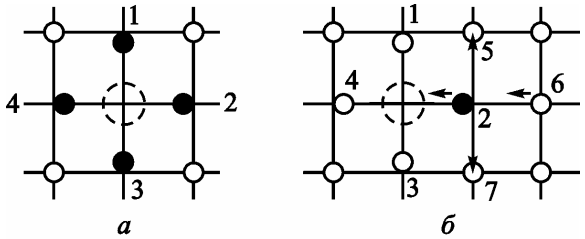
$$(1 - C_i z)\exp\left(-\frac{E_v^F}{\mathrm{k}T}\right) < C_i z\left(\frac{E_v^F - B_{iv}}{\mathrm{k}T}\right).$$

Из этого неравенства следует, что вакансии будут образовываться в основном около атомов замещения при выполнении условия:

$$\frac{B_{iv}}{\mathrm{k}T} > \ln\frac{1}{C_i z}.$$

Подвижность точечных дефектов. Точечные дефекты при определенных условиях могут перемещаться по кристаллической решетке. Рассмотрим сначала миграцию вакансии. Любой из атомов первой координатной сферы вакансии может совершить скачок и перейти на ее место. Это эквивалентно переходу вакансии на место одного из атомов первой координационной сферы.

Пусть, например, скачок совершает атом 2 (рис. 2.6,*а*). Ему надо разорвать связи со своими ближайшими соседями 5, 6 и 7. Кроме того, атомы 1, 3 и 4 расположены ближе к вакантному узлу, чем в идеальной решетке. Поэтому атому 2 требуется совершить некоторую работу, чтобы раздвинуть эти атомы (рис. 2.6,*б*). Соответственно, атомы, окружающие атом 2, будут смещаться к центру нового положения вакансии. Поэтому перемещение атома (и вакансии) требует некоторых обратимых затрат энергии.



а *б*

Рис. 2.6. Схематическое изображение процесса миграции вакансии: *а* – атомы первой координационной сферы, которые могут перескочить на место вакансии; *б* – направление перемещения атома при скачке

Если нарисовать график зависимости энергии вакансии от положения ее центра тяжести, то получится периодическая функция с периодом *a* (рис. 2.7).

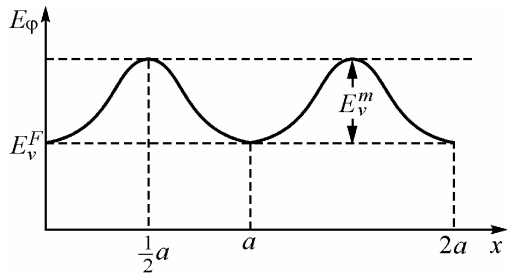


Рис. 2.7. Изменение энергии вакансии при её движении по кристаллической решетке

В положениях, соответствующих узлам решетки, эта энергия имеет минимумы. Из соображений симметрии максимуму энергии должно соответствовать положение перескакивающего атома, равноудаленное от обоих узлов решетки (см. рис. 2.5), когда искажения максимальны. При дальнейшем движении атома (атом 2, рис. 2.6,б) энергия снова понижается за счет релаксации (сближения атомов 5 и 6). Разница энергий в точках с $x = 0$ и $x = 1/2a$ имеет, таким образом, смысл обратимой работы перемещения вакансий. Так как эта работа обычно больше kT, то для скачка вакансии требуется ожидание тепловой флуктуации, и обратимая работа приобретает смысл энергии активации перемещения вакансии и обозначается E_v^m.

Вероятность перемещения какого-либо из атомов первой координационной сферы на место вакансии будет, следовательно, равна

$$\overline{P}_{\text{ат}} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_v^m}{\text{k}T}\right),$$

где $\nu_0 \approx 10^{12}\text{с}^{-1}$ – частота колебаний атома. Так как перескочить может любой из z атомов первой координационной сферы, то вероятность перескока вакансии будет равна

$$\overline{P}_v = z\overline{P}_{\text{ат}} = z\,\nu_0 \exp\left(-\frac{E_v^m}{\text{k}T}\right),$$

а скорость

$$\upsilon_v = aP_v = z\nu_0 a \exp\left(-\frac{E_v^m}{\text{k}T}\right),$$

поскольку при каждом скачке вакансия перемещается на одну постоянную решетки a (z – координационное число).

Оценить значение E_v^m из общих соображений довольно трудно. Экспериментально установлено, что для ГЦК металлов

$$E_v^m \approx 8\mathrm{k}T_{\text{пл}} \approx E_v^F .$$

Энергию активации миграции вакансии можно оценить также из следующих соображений. Если смежный с вакансией атом колеблется с частотой ν_0, а энергию E_v^m может приобрести с вероятностью $\exp\left(-\dfrac{E_v^m}{\mathrm{k}T}\right)$, то средняя частота перехода вакансии

$$\nu_v = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_v^m}{\mathrm{k}T}\right).$$

За время $t = \nu_0^{-1}$, пока атом преодолевает потенциальный барьер, возмущение успеет дойти не далее $x = \upsilon_{\text{зв}} \nu_0^{-1} = 2a$ ($\upsilon_{\text{зв}}$ – скорость звука). Поэтому почти вся энергия E_v^m кинетическая, она принадлежит мигрирующему атому и n_k его соседям, «запирающим» барьер. Чтобы «открыть» перевал, их надо «раздвинуть». Перевал открывается на время t. Чтобы проскочить перевал за это время, мигрирующий атом массы m должен приобрести скорость $\upsilon = qa/t$ и кинетическую энергию $m\upsilon^2/2$ (множитель $q \approx 1$ учитывает, что скорость $\upsilon(t)$ переменна, а перевал открыт не весь период t).

Тогда энергия активации миграции

$$E_v^m \approx \frac{m\upsilon^2}{2} = \frac{m}{2}\left(\frac{qa}{t}\right)^2 .$$

Наилучшее соответствие расчетных и измеренных значений E_v^m достигается при $q = 0{,}9$ для плотноупакованных решеток и $q = 0{,}8$ – для ОЦК решетки. Для ОЦК металлов энергия миграции вакансии несколько меньше, чем для ГЦК. Это объясняется более рыхлой решеткой, большими расстояниями между атомами, вследствие чего, атому при перескоке приходится преодолевать меньшее сопротивление со стороны соседей. Поэтому вакансии в ОЦК металлах более подвижны.

Таким образом, вакансии перемещаются по кристаллической решетке, что приводит, естественно, к перемещению атомов. Каждый атом какое-то время колеблется около определенного узла решетки, затем к нему подходит вакансия, и он перепрыгивает на ее место, меняя своих ближайших соседей. Такое перемещение атомов называется *диффузией* по *вакансионному* механизму. Перемещение атомов по собственной кристаллической решетке называется *самодиффузией*. Вообще для самодиффузии атомов в кристаллической решетке можно предположить несколько механизмов, но наиболее вероятным является вакансионный механизм.

При вакансионном механизме (см. рис. 2.6,*б*) вероятность перескока атома складывается из вероятности встретить около данного атома вакансию

$$\overline{P}_{\text{с}} = z\, C_v = z \exp\left(-\frac{E_v^F}{\text{k}T}\right)$$

и вероятности тепловой флуктуации, необходимой для перескока

$$\overline{P}_{\text{ат}} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_v^F}{\text{k}T}\right).$$

Таким образом, вероятность перескока атома по вакансионному механизму

$$\overline{P}_{\text{пер}} = \overline{P}_{\text{с}}\, \overline{P}_{\text{ат}} = z\nu_0 \exp\left(-\frac{E_v^F + E_v^m}{\text{k}T}\right),$$

а скорость перемещения атомов

$$v_{\text{ат}} = aP_{\text{пер}} = za\nu_0 \exp\left(-\frac{E_v^F + E_v^m}{\text{k}T}\right),$$

ибо вводимая таким образом вероятность перескока просто равна числу перескоков атома в секунду.

Итак, зная частоту колебания атомов ν_0 и энергию активации миграции вакансий, можно описать температурную зависимость самодиффузии. Пусть в решетке есть меченые атомы, например, радиоактивные изотопы. Если их концентрация изменяется вдоль некой оси x, то появляется диффузионный поток вещества $\boldsymbol{J}$, пропорциональный градиенту концентрации $\boldsymbol{J} = -D\text{grad}C$ (D – коэф-

фициент самодиффузии, J – поток вещества в секунду через единицу площади). Тогда размерность коэффициента самодиффузии [D] – см^2/с, а [J] – см^3/см^2·с.

Чтобы выразить D через константы кристалла, рассмотрим, например, две соседние параллельные плоскости {100} в примитивной кубической решетке с периодом a. Если в слое 1 концентрация изотопа C_1, то в слое 2 его концентрация $C_2 = C_1 + a\mathrm{grad}C$. Каждый узел в слое 1 имеет один ближайший узел в слое 2. С вероятностью $\overline{P} = \exp\left(-\frac{E_v^F}{\mathrm{k}T}\right)$ этот узел свободен. Тогда данный атом может переходить в него и обратно с частотой $\nu_0\exp\left(-\frac{E_v^F}{\mathrm{k}T}\right)$. При переносе вещества через единичную площадку на ней будет находиться $N = 1/a^2$ атомов, из них атомов изотопа $N_1 = C_1N$, которые будут иметь рядом $C_1N\left(-\frac{E_v^F}{\mathrm{k}T}\right)$ вакансий. Тогда скорость перехода меченых атомов из слоя 1 в слой 2 будет определяться величиной

$$\dot{N}_{12} = \nu_0 C_1 N \exp\left(-\frac{E_v^F}{\mathrm{k}T}\right)\exp\left(-\frac{E_v^m}{\mathrm{k}T}\right),$$

а обратно

$$\dot{N}_{21} = \nu_0 C_2 N \exp\left(-\frac{E_v^F}{\mathrm{k}T}\right)\exp\left(-\frac{E_v^m}{\mathrm{k}T}\right).$$

После перехода данного атома «вперед» вакансия окажется «сзади» него. Пока она не уйдет в другой узел, всякая активация вернет данный атом в исходное положение. Кроме того, если этот атом не успеет передать свою кинетическую энергию окружающим атомам, возможно «отражение» его обратно через энергетический барьер в следующем же периоде колебаний. Оба эти эффекта вносят «корреляционный» множитель ≤ 1, не меняющий порядка величины D. Результирующий поток вещества вдоль оси x через единичную площадку будет

$$J = \Omega/a^2\,\nu_0(C_1 - C_2)\exp\left(-\frac{E_v^F}{\mathrm{k}T}\right)\exp\left(-\frac{E_v^m}{\mathrm{k}T}\right).$$

Полагая, что объем одного атома $\Omega = a^3$, grad $C = (C_1 - C_2)/a$, получим

$$J = -a^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{E_v^F}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_v^m}{kT}\right)(C_2 - C_1)/a = -D \,\text{grad}C.$$

Отсюда коэффициент диффузии

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_v^F + E_v^m}{kT}\right),$$

где $D_0 = a^2 \nu$ – предэкспоненциальный множитель; $E_{сд} = E_v^F + E_v^m$ – энергия активации самодиффузии. Нередко коэффициент диффузии ошибочно интерпретируют как произведение вероятностей рождения $\exp\left(-\frac{E_v^F}{kT}\right)$ и миграции вакансий $\exp\left(-\frac{E_v^m}{kT}\right)$.

Спонтанное рождение вакансий в некотором узле идеальной решетки исключено законом сохранения вещества, а рождение пары «вакансия – межузельный атом» требует энергии значительно больше, чем $E_{сд}$. В стационарном процессе диффузии концентрация вакансий сохраняется и величина $\exp\left(-\frac{E_v^F}{kT}\right)$ лишь определяет вероятность попадания блуждающей вакансии в данный узел.

По оценкам, сделанным выше, $E_v^F \approx E_v^m$, так что энергия активации самодиффузии значительно меньше, чем для других рассматриваемых микроскопических механизмов самодиффузии. Следовательно, вакансионный механизм самодиффузии является основным.

Диффузионная подвижность атомов по вакансионному механизму характеризуется коэффициентом самодиффузии

$$D_{сд} = a^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{E_v^F + E_v^m}{kT}\right). \qquad (2.5)$$

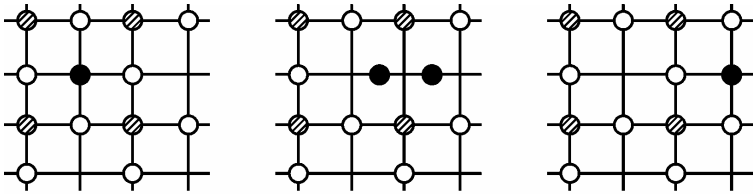
Атомы замещения занимают устойчивое положение в узлах кристаллической решетки. Следовательно, для их диффузии справедливы те же самые соображения, что и для самодиффузии собственных атомов. Поэтому вакансионный механизм диффузии оказывается для них основным, а коэффициент диффузии

$$D_i = b^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{E_v^F + E_v^m}{kT}\right),$$

где E_i^m – энергия активации перескока атома замещения на место вакансии.

Если атом замещения больше основного атома, то ему труднее перескочить на место вакансии, и $E_i^m > E_v^m$, если же он меньше, то $E_i^m < E_v^m$. Но так как атом замещения обычно не сильно отличается по размеру от основного, то E_i^m и E_v^m одного и того же порядка величины.

Подвижность межузельных атомов должна быть значительно выше подвижности вакансий. Это следует из того, что объемно-центрированная и гантельная конфигурации близки друг другу по расположению атомов и энергии, и поэтому наиболее легкий путь перемещения межузельного атома есть последовательное изменение конфигурации: объемно-центрированная – гантельная – объемно-центрированная и т.д. (рис. 2.8), т.е. движение межузельного атома носит «эстафетный» характер.



а *б* *в*

Рис. 2.8. Схематическое изображение перемещения межузельного атома в ГЦК структуре. Изображены проекции атомов на плоскость {100}: объемно-центрированные (*а*, *в*) и гантельная (*б*) конфигурации

Пусть, например, гантельная конфигурация обладает энергией, меньшей, чем объемно-центрированная. Тогда график зависимости энергии внедренного атома от смещения из исходного положения имеет вид, изображенный на рис. 2.9.

Видно, что на этой кривой появляется промежуточный минимум при $x = 1/2a$, связанный с объемно-центрированной конфигурацией. Поэтому высота потенциального барьера на кривой $E_i(x)$ долж-

на быть существенно меньше, чем на кривой $E_v(x)$. Очевидно, что уменьшение высоты потенциального барьера приводит к увеличению подвижности атомов.

Краудионная конфигурация занимает промежуточное положение между точечными и линейными дефектами. Действительно, ей отвечает лишний атом в цепочке вдоль какого-либо направления, чаще всего направления, вдоль которого расстояния между атомами минимальны. При этом смещения вокруг внедренного атома анизотропны: они велики вдоль направления краудиона и малы перпендикулярно ему (см. рис. 2.3). Поэтому размеры краудиона велики (до $10a$) вдоль выделенного направления, т.е. похож на линейный дефект. Движение краудиона тоже отличается от обычного для точечных дефектов: его подвижность очень велика вдоль его направления и равна нулю для всех остальных направлений.

В настоящее время считается, что $E_i^m \approx 0{,}1E_v \approx 0{,}1$ эВ. Такой потенциальный барьер краудион может преодолевать за счет кинетической энергии.

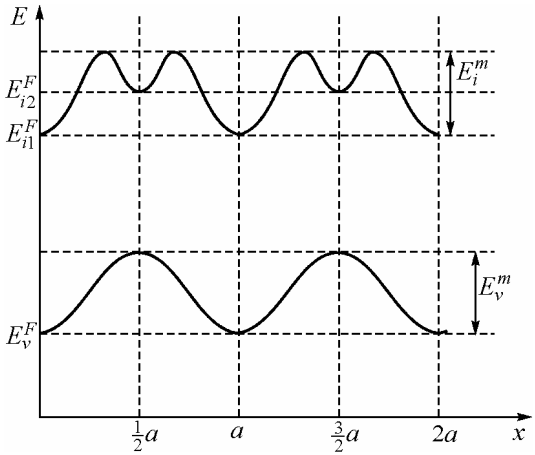


Рис. 2.9. Изменение энергии межузельного атома (*а*) и вакансии (*б*) при их перемещении по кристаллической решетке вдоль направления x:
E_{i1}^F и E_{i2}^F – энергии образования межузельного атома в гантельной и объемно-центрированной конфигурации соответственно;
E_v^F – энергия образования вакансии; E_i^m и E_v^m – энергии активации миграций межузельного атома и вакансии соответственно

2.1.3 Комплексы точечных дефектов

Равновесная концентрация комплексов. Дефекты, которые не являются взаимодополняющими, часто могут соединяться друг с другом, понижая при этом внутреннюю энергию кристалла. Например, если удаляется атом, соседствующий с вакансией так, что образуется вторая вакансия, то число связей, которые при этом надо разорвать, будет на одну меньше, чем число связей, разрываемых при образовании вакансий в изолированном положении. Поэтому для образования *дивакансий* требуется меньше энергии, чем для образования двух изолированных вакансий, причем разность этих энергий равна понижению внутренней энергии, получаемому при объединении двух вакансий в дивакансию. Можно записать

$$2E_v^F - B_2 = E_v^{2F}, \tag{2.6}$$

где E_v^F – энергия образования вакансии; B_2 – энергия связи вакансий в дивакансии; E_v^{2F} – энергия образования дивакансий.

Аналогичный термодинамический расчет может быть проведен для простых комплексов, образованных вакансиями. В качестве примера и для того, чтобы продемонстрировать связь между равновесными концентрациями дефектов двух типов (моно- и дивакансий), приведем вывод формулы для концентрации дивакансии C_{v2} и соотношения, связывающего C_{v2} с концентрацией моновакансий C_{v1} (2.3а).

Если координационное число (т.е. число ближайших соседей в кристаллической решетке) равно z, то имеется $zN/2$ соседних пар узлов решетки в кристалле (N – число узлов).

Дивакансии n_{v2} в этих парных узлах могут быть распределены следующим образом:

$$W = \frac{\left(\frac{zN}{2}\right)!}{\left(\frac{zN}{2} - n_{v_2}\right)! n_{v_2}!}.$$

Процедура, использованная при выводе формулы (2.3), дает

$$C_{v_2} = \frac{n_{v_2}}{N} = \frac{1}{2} z \exp\left(-\frac{E_v^{2F}}{\mathrm{k}T}\right). \qquad (2.7)$$

Выразив энергию образования дивакансии (E_v^{2F}) через (2.6), можно записать:

$$C_{v_2} = \frac{1}{2} z \, C_{v1}{}^2 \exp\left(\frac{B_2}{\mathrm{k}T}\right).$$

В случае ГЦК решетки, для которой $z = 12$, соотношение между концентрациями двух типов дефектов C_{v1} и C_{v2}, может быть записано так:

$$\frac{C_{v2}}{C_{v1}} = 6C_{v1}\exp\left(\frac{B_2}{\mathrm{k}T}\right), \qquad (2.8)$$

где 6 – комбинаторный множитель, представляющий собой число независимых ориентировок вакансионного комплекса.

Те же рассуждения, что и при выводе формул (2.7)–(2.8) можно применить к любому комплексу вакансий (тривакансии, тетравакансии и т.п.).

Большинство вакансий в чистых металлах в условиях теплового равновесия являются моновакансиями. Доля моновакансий даже вблизи точки плавления превышает 90% от общего числа вакансий. Роль дивакансии возрастает в условиях пересыщения кристалла вакансиями.

Конфигурация и энергия связи комплексов. Детальные расчеты показывают, что комплексы вакансий и межузельных атомов являются устойчивыми. Были рассмотрены, например, три возможные конфигурации тривакансии в Cu. При линейном расположении (рис. 2.10,*а*) каждая из трех вакансий не является ближайшим соседом остальных; вследствие того, что энергия связи между вакансиями положительна, эта конфигурация является наименее устойчивой.

Можно предположить, что конфигурация, показанная на рис. 2.10,б устойчива, так как все три вакансии являются ближайшими соседями и «выгодность» связей между ними проявляется в полной мере. Однако детальные расчеты показывают, что атом *A* релаксирует в центр тетраэдра (рис. 2.10,*в*) и тривакансия существует в ви-

де трех вакансий, разделенных поровну между четырьмя атомными позициями, занимающими вершины тетраэдра, в середине которого находится дислоцированный атом. Такого рода релаксация дает большой вклад в энергию связи.

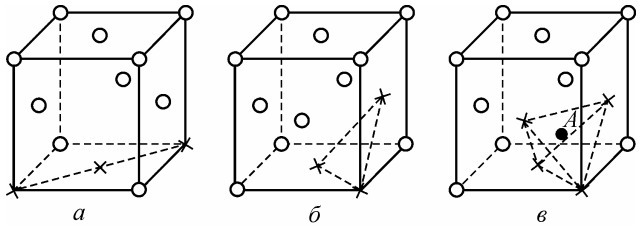


Рис. 2.10. Три возможные конфигурации тривакансии в ГЦК структуре: *а* – линейное расположение; *б* – плоская конфигурация; *в* – тетраэдрическая конфигурация (атом ● релаксирует в центр тетраэдра)

Стабильность различных комплексов точечных дефектов принято оценивать на основе компьютерного моделирования их устойчивости. Расчеты подтвердили устойчивость дивакансий и конфигураций, представленных на рис. 2.10,*в* для тривакансий. Результаты аналогичных расчетов для тетра- и пентавакансий приведены на рис. 2.11 и 2.12. Атомы, претерпевшие большие смещения, изображены в их прежних положениях звездочками, а малые смещения атомов не показаны.

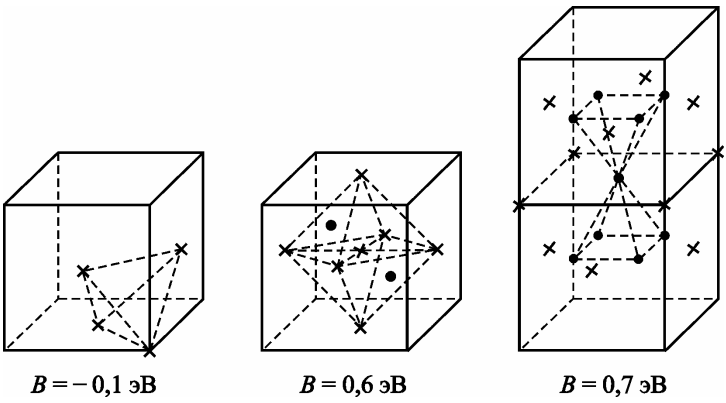


Рис. 2.11. Три возможные конфигурации тетравакансии в ГЦК структуре (*B* – энергия связи вакансии в комплексе)

Сравнивая энергии связи (B), можно предположить, что релаксация одного или более атомов в комплексе вакансий стабилизирует конфигурацию. Эта ситуация имеет место при октаэдрической форме тетравакансии, где наличие двух сильно срелаксированных атомов в центре приводит к тому, что энергия стабилизации оказывается значительно большей, чем при тетраэдрической конфигурации. Аналогичная ситуация имеет место в случае октаэдрической формы пентавакансий с одним срелаксировавшим атомом.

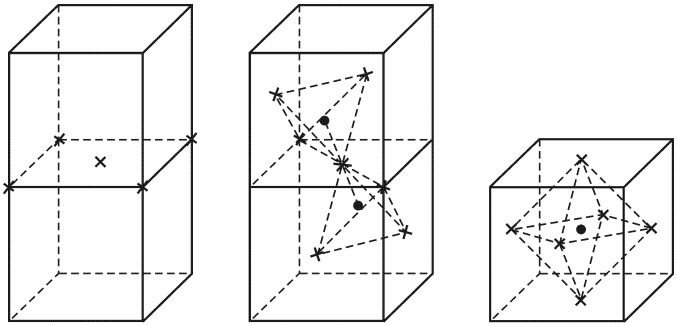


Рис. 2.12. Три возможные конфигурации пентавакансий

В обоих случаях сильно срелаксировавшие атомы занимают асимметричные позиции приблизительно так, как это показано на рисунках (2.10–2.12).

Надо полагать, что асимметрия распространяется и на окружающие атомы, хотя этот факт не доказан и, с первого взгляда, представляется сомнительным. Были рассмотрены различные конфигурации двойных комплексов межузельных атомов, и установлено, что три из них должны быть устойчивыми. Эти конфигурации и соответствующие энергии связи комплекса показаны на рис. 2.13.

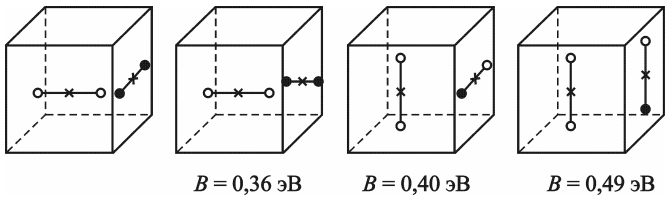


Рис. 2.13. Возможные конфигурации сдвоенных межузельных атомов в ГЦК структуре (B – энергия связи межузельных атомов в комплексе)

Видно, что энергии всех трех устойчивых конфигураций очень близки, так что нельзя точно указать преобладающую конфигурацию.

Подвижность простых комплексов. Зейтц первый указал, что в металлах с плотной упаковкой дивакансии могут быть весьма подвижны вследствие уменьшения числа взаимодействий типа отталкивания, которые должны быть преодолены при перемещении этих дефектов.

Соответствующая энергия отталкивания является основным вкладом в энергию активации. Если один из атомов, образующих барьер, удален, и таким образом образуется дивакансия, то не только исчезает одно из взаимодействий типа отталкивания, но, кроме того, движущийся атом получает возможность избрать путь, более удаленный от оставшихся атомов барьера.

Энергия активации перемещения для моновакансии и дивакансии в Cu составляют величины ~0,97 и ~0,35 эВ, соответственно. Выше указывалось, что в ГЦК металлах тривакансии весьма устойчивы и имеют тетраэдрическую конфигурацию. Для того чтобы перемещаться, тривакансия должна частично диссоциировать. Геометрия этой конфигурации показана на рис. 2.14. В исходной устойчивой конфигурации атом R, указанный в узле [[101]], находится после релаксации в центре, т.е. вблизи конца стрелки.

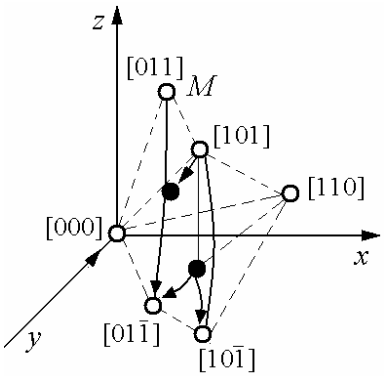


Рис. 2.14. Схема перемещения атомов при движении тривакансии в ГЦК структуре:
V – вакансия;
M – перемещающийся атом,
F – релаксируюший атом

Это исходное положение является тетраэдрической конфигурацией, в которой центральный атом R окружен четырьмя «частич-

ными» вакансиями. Если перемещающимся атомом является, например, атом M, то он движется в направлении узла [[01 $\bar{1}$]] вдоль показанной на рисунке линии. Во время перемещения атома M атом R передвигается из центра тетраэдра обратно в узел [[10 $\bar{1}$]], а атом, расположенный в узле [[101]], релаксирует в центр нового тетраэдра, образующегося из узлов [[000]], [[110]], [[011]] и [[101]]. Энергия активации перемещения в этом процессе порядка 1,9 эВ, что приблизительно в 1,5 раза больше чем энергия перемещения моновакансии, определенная тем же методом.

Итак, теоретические расчеты показывают, что у тривакансии данной конфигурации энергия активации перемещения существенно больше, чем у моновакансий, и намного больше, чем у дивакансии. Следовательно, тривакансия является наименьшим комплексом вакансий, обладающим высокой устойчивостью и малой подвижностью. Расчеты теоретиков показали, что основной вклад в энергию активации перемещения тривакансии дают значительные релаксации атомов. Аналогично значительные атомные релаксации, установленные в случае крупных комплексов вакансий, должны затруднять перемещение этих комплексов. Таким образом, подобная тривакансия, вероятно, является зародышем минимального размера при образовании вакансионных пор.

Интерес представляет рассмотрение перемещения сдвоенных межузельных атомов. В качестве исходной конфигурации интересна конфигурация, показанная на рис. 2.13 (B = 0,49 эВ). Предполагалось, что две пары межузельных атомов движутся одновременно параллельно так, что образуются два соседних межузельных атома с объемно-центрированной конфигурацией (т.е. расщепленная конфигурация не сохраняется). Расчеты показывают, что сдвоенные межузельные атомы менее подвижны, чем одиночные.

2.1.4. Образование и отжиг точечных дефектов

Источники и стоки точечных дефектов. Как было указано, точечные дефекты существуют в металлах при любой температуре выше абсолютного нуля, и их равновесная концентрация зависит от температуры.

Равновесная концентрация достигается и поддерживается за счет того, что дефекты диффундируют к внутренним и внешним стокам и от них. Поэтому в кристалле равновесие дефектов динамическое. Внутри совершенного кристалла, состоящего из атомов одного сорта, вакансии и межузельные атомы могут одновременно образовываться по известному механизму Френкеля – при уходе атома в межузлие из его нормального положения в узле решетки. Таким путем одновременно образуются вакансии и межузельные атомы при облучении металла частицами. Атом может выйти из узла в межузлие и в результате избытка энергии от соседей. Но вероятность этого процесса, как указывалось выше, крайне мала.

Более легко происходит образование тепловых вакансий по механизму Шоттки (рис. 2.15), когда атом поверхностного слоя, приобретая избыток энергии от соседей, легко испаряется из кристалла или переходит в адсорбционный слой. В последнем случае не происходит полного разрыва всех межатомных связей. Через некоторое время на место атома поверхностного слоя переходит соседний атом из более глубокого слоя. Так образуется вакансия, переходящая вглубь кристалла. Кристалл как бы растворяет пустоту.

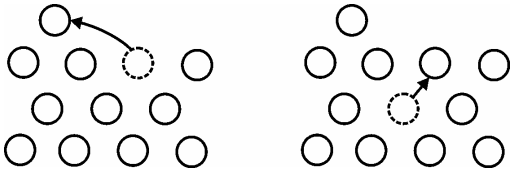


Рис. 2.15. Образование вакансии по механизму Шоттки

Источниками тепловых вакансий являются, таким образом, свободные поверхности кристалла, а также пустоты и трещины внутри него. В поликристалле границы зерен являются источниками вакансий с той же эффективностью, как и свободные поверхности. Вакансии могут образовываться и при взаимодействии и движении дислокаций. Если же кристалл пересыщен точечными дефектами, то эти источники могут действовать как стоки, т.е. места, куда мигрируют (стекают) точечные дефекты и где они исчезают. В таких случаях появляется термодинамическая движущая сила, которая стремится уменьшить концентрацию дефектов до равновесной величины, соответствующей данной температуре кристалла.

Отжигом дефектов называется процесс исчезновения дефектов из перенасыщенного ими кристалла. Избыточные дефекты могут удаляться из кристалла двумя различными путями: перемещением к стокам и рекомбинацией. Если в кристалле имеются дефекты одного типа, например вакансии и их простые комплексы, то они исчезают только в стоках, простейшим из которых является внешняя поверхность. Однако в реальном кристалле всегда присутствуют внутренние поверхности, такие, как границы зерен. В свою очередь, точечные дефекты могут порождать дислокации, на которых сами же затем исчезают.

Если имеются дефекты двух типов, которые способны взаимно уничтожать друг друга, то возможно их исчезновение за счет прямой рекомбинации. Наиболее важным примером подобного процесса является совмещение межузельного атома и вакансии, в результате которого оба эти дефекта перестают существовать.

Только стоки, обладающие дальнодействующими полями напряжений, действуют на вакансию на больших расстояниях ($X >> a$) через упругое поле. В остальные стоки вакансия попадает путем случайных блужданий в решетке, и тогда для расстояний $X >> a$ приближение к равновесию описывается уравнением диффузии для потока вакансий

$$\boldsymbol{J}_v = - D_v \nabla C_v \tag{2.9}$$

или (второй закон Фика)

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = D_v \nabla^2 C_v. \tag{2.10}$$

Коэффициент диффузии вакансий D_v под действием градиента их концентрации ΔC_v рассчитывается так же, как и для самодиффузии, с той лишь разницей, что для миграции вакансии не требуется, чтобы в смежном узле была вакансия. Поэтому вместо (2.5) остается

$$D_v = \nu_0 a^2 \exp\left(-\frac{E_v^m}{\mathrm{k}T}\right).$$

Из сравнения с (2.5) следует, что $D_v/D_{\text{сд}} = C_v^{-1}$ – коэффициент диффузии вакансий на много порядков больше, чем самодиффузии за счет того, что не тратится время на ожидание вакансии в смежном узле.

Уравнение (2.10) описывает все случаи рождения и стока вакансий – это уравнение теплопроводности, для которого составлен полный свод аналитических решений при различных краевых и начальных условиях. Они различаются геометрией источника и его «зоной питания», краевыми условиями поглощения в стоке и начальным полем C_v ($\boldsymbol{r}$) в момент времени $t = 0$. Обычно важно найти не само поле C_v ($\boldsymbol{r}$,t), а только интеграл от него – среднюю по объему концентрацию вакансий

$$\overline{C}_v(t) = \frac{1}{v}\int_v C_v(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}V$$

(V – объем). Для отклонения от равновесия ΔC_v решение должно иметь вид

$$\nabla\overline{C}_v(t) = \nabla\overline{C}_v(0)e^{-t/\tau}.$$

Если подставить в (2.10) значение

$$\nabla C_v(\boldsymbol{r},t) = f(\boldsymbol{r})e^{-t/\tau},$$

то $e^{-t/\tau}$ сокращается. Оставшееся уравнение связывает постоянную τ и функцию координат f ($\boldsymbol{r}$). Его решение даст набор собственных значений τ_n и собственных функций $f_n(\boldsymbol{r})$ для данных краевых условий, после чего $\Delta C_v(\boldsymbol{r},t)$ и $\Delta\overline{C}_v(t)$ представляются рядом по $e^{-t/\tau}$. Первый член ряда (с наименьшим τ_1) определяет поведение $\Delta\overline{C}_v(t)$ при $t >> \tau_1$. Если тип стоков один и нет побочных реакций (например, между вакансиями или с атомами примеси) экспоненциальный закон стока удается наблюдать.

Постоянная времени стока τ должна зависеть от коэффициента диффузии вакансий D_v и характерного размера «зоны питания» стока r ($2r$ – среднее расстояние между стоками). Уже по соображениям размерности, если $[D_v]$ = см^2/с, то время

$$\tau = \frac{\alpha r^2}{D_v}.$$

Для точечных стоков область радиусом r – примерно сфера (сток к центру); для линейных – цилиндр; для границ зерна – тоже сфера (но со стоком на поверхность); для свободной поверхности

- плоский слой толщиной $2r$. Коэффициент пропорциональности для стока на поверхность сферы и слоя $\alpha = 1/\pi^2$. Для стока «внутрь» α зависит от отношения r к внутреннему «радиусу захвата» r_0: $\alpha = r/(3r_0)$ для стока в точку и $\alpha = \left(\frac{1}{2}\right)\ln\frac{r}{r_0}$ – на линию.

При различных типах стоков доминирует поток с наименьшим αr^2 – обычно с кратчайшим расстоянием до стока R. Характерное время установления равновесия зависит от температуры как D_v, т.е.

$$\tau(T) \sim \exp\left(\frac{E_v^m}{kT}\right).$$

Оно не зависит от величины начального пересыщения вакансиями $\Delta\overline{C}_v(0)$.

Каждый шаг вакансии – переход через барьер E_v^m, а ее рождение источником требует ещё и работы $A \le E_v^F$. Тогда характерное время рождения $\tau_v = \nu^{-1}\exp(A + E_v^m/kT)$. Оно может превышать время диффузии $\tau = \left(\frac{\alpha}{\nu}\right)\left(\frac{r}{a}\right)^2 \exp\left(\frac{E_v^m}{kT}\right)$, если $e^{A/kT} > \alpha\,(r/a)^2$. В крайнем случае, $A \approx E_v^F$. Тогда это условие $r/a < (\alpha C_v^0)^{-1/2}$ может быть выполнено. Поэтому скорость заполнения объема вакансиями при нагреве иногда может зависеть от свойств источника. При стоке же барьера поглощения либо вообще нет, либо его высота $A << E_v^F$, поэтому свойства стока не так существенны.

Поглощение вакансии всегда приводит к перемещению стока. Но в большинстве случаев перемещение стоков несущественны. В сплавах возможно «засорение» и выключение стока примесью, приносимой к нему вакансиями. При стоке на свободную поверхность важно ее состояние: на воздухе все металлы покрыты не только слоем адсорбированного газа, но и бесцветной пленкой оксида толщиной 2–5 нм, вырастающего за несколько минут при комнатной температуре. При нагреве даже в вакууме пленка растет (иногда растворяется). От ее сплошности, диффузионной прони-

цаемости и сцепления с металлом зависит, выйдут вакансии наружу или будут накапливаться под пленкой, образуя поры.

Сток может ускоряться дальнодействующим полем. Случайные блуждания любых частиц после наложения любого внешнего поля, где их энергия $E(\boldsymbol{r})$ будет зависеть от координаты, приобретает постоянную составляющую: сила $\boldsymbol{F} = -\text{grad}E = -\nabla E$ вызывает «дрейф» частицы с постоянной скоростью $\boldsymbol{v} = -\mu\nabla E$ (μ – погрешность частиц).

Если концентрация частиц C, то их дрейф вызывает поток $\boldsymbol{j}_1 = C\boldsymbol{v}$. Подвижность μ находится из условий равновесия: в замкнутом объеме поток $\boldsymbol{j} = C\boldsymbol{v}$ создает перепад концентрации ∇C и от него – встречный поток диффузии $\boldsymbol{j}_2 = -D\nabla C$, где D – коэффициент диффузии частиц. Условие равновесия $\boldsymbol{j}_1 + \boldsymbol{j}_2 = 0$ в проекции на ось градиента x превращается в

$$C\mu \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = -D\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}$$

или

$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}E} = -\frac{C\mu}{D}. \qquad (2.11)$$

Но при равновесии в поле $E(x)$ вероятность для частицы занимать положение x_n с энергией $E(x_n)$ описывается распределением Гиббса $P_n = A\, e^{-\frac{E(X_n)}{\mathrm{k}T}}$, и если в точке $x = 0$, где $E(x) = 0$, концентрация частиц $C(0)$, то отношение концентраций

$$\frac{C(x_n)}{C(0)} = \frac{P_n}{P_0} = \exp\left(-\frac{E(x)}{\mathrm{k}T}\right),$$

откуда

$$C(x) = C(0)\exp\left(-\frac{E(x)}{\mathrm{k}T}\right). \qquad (2.12)$$

Подставив (2.12) в (2.11), найдем подвижность $\mu = D/\mathrm{k}T$ и тогда закон дрейфа частиц в поле $E(\boldsymbol{r})$:

$$\boldsymbol{j}_1 = -\frac{CD}{\mathrm{k}T}\nabla E$$

(соотношение Эйнштейна).

В частности, заменив $C \to C_v, D \to D_v$ и $\nabla E \to \Omega_v \Delta p,$ для дрейфа вакансий в поле напряжений получим

$$\boldsymbol{j}_v = -\frac{C_v D_v \Omega_v}{\mathrm{k}T} \nabla p,$$

где Ω_v – объем вакансии; p – гидростатическое давление.

В больших масштабах ускорение диффузии может быть заметно, если вакансии непрерывно создаются внешними силами: облучением, пластической деформацией, полиморфным превращением. При скорости «нетеплового» рождения вакансий $\dot{C}_v$ установится стационарное пересыщение $\Delta C_v \sim \tau \dot{C}_v$, существенное при низких температурах (больших τ).

Методы анализа кривых отжига. Если кинетика отжига дефектов определяется одной постоянной энергией активации, то изменение концентрации дефектов описывается простым уравнением

$$\frac{\mathrm{d}C_v}{\mathrm{d}t} = -F(C)K = -F(C)K_0 \exp\left(-\frac{E^m}{\mathrm{k}T}\right), \qquad (2.13)$$

где C_v – относительная концентрация дефекта; $F(C)$ – некоторая непрерывная функция; K – характеристический кинетический коэффициент, который можно разделить на предэкспоненциальный множитель K_0 и экспоненту, содержащую в показателе энергию активации процесса E_v^m.

Уравнение (2.13) основано на двух допущениях:

а) фактор Больцмана $\dfrac{E^m}{\mathrm{k}T}$ входит в K как множитель,

б) энергия активации E^m не зависит от C_v.

При этих не слишком жестких ограничениях энергию активации E^m можно определить несколькими способами.

Метод сечения. Допустим, что экспериментально получены кривые изотермического отжига для нескольких температур с использованием серии идентичных образцов, т.е. образцов, характеризуемых одинаковой исходной концентрацией дефектов C_v^0, как показано на рис. 2.16. Эти данные можно проанализировать следующим образом. Формальное интегрирование уравнения (2.13) дает

$$-\int_{n_0}^{n_1}\frac{\mathrm{d}C}{F(C)} = K_0 t \exp\left(-\frac{E^m}{\mathrm{k}T}\right). \qquad (2.14)$$

Если на рис. 2.16 провести линию C_v = const (например, линию $C_v = C_1$, показанную пунктиром), то левая часть выражения будет постоянной. При различных температурах для достижения заданной концентрации C, требуется разное время. Связь между временем и температурой дается уравнением $t e^{-\frac{E^m}{\mathrm{k}T}} = \mathrm{const} = A$.

Таким образом, отношение времен t_1 и t_2, необходимых для получения заданной постоянной концентрации дефектов при температурах T_1 и T_2 соответственно, выражается формулой

$$\ln\frac{t_1}{t_2} = \frac{E^m}{\mathrm{k}}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Если прямая C_v = const пересекает несколько кривых, то для каждой точки пересечения имеем

$$\ln(t_i) = \ln A + \frac{E^m}{\mathrm{k}T_i}, \qquad (2.15)$$

т.е. логарифм t_i является линейной функцией $\frac{1}{T_i}$, а коэффициент пропорциональности равен $\frac{E^m}{\mathrm{k}}$. Если C_v = const проходит через иное значение C_v (например C_2), то в уравнении (2.15) изменяется только величина постоянной A, и прямые, удовлетворяющие этим уравнениям, должны быть параллельны. Эта характерная особенность является следствием предположения, что мы имеем дело с простым процессом, характеризуемым постоянным значением энергии активации.

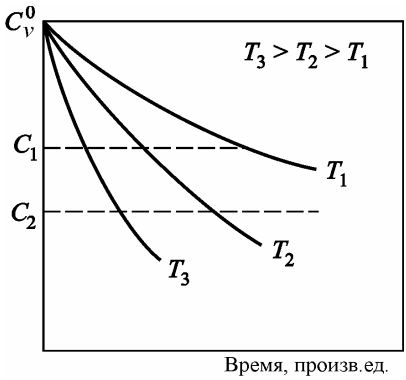


Рис. 2.16. Схематические кривые изменения концентрации дефектов в процессе изотермических отжигов

Отношение угловых коэффициентов. Весьма сходный метод строится на резком изменении температуры в процессе отжига одного образца (рис. 2.17).

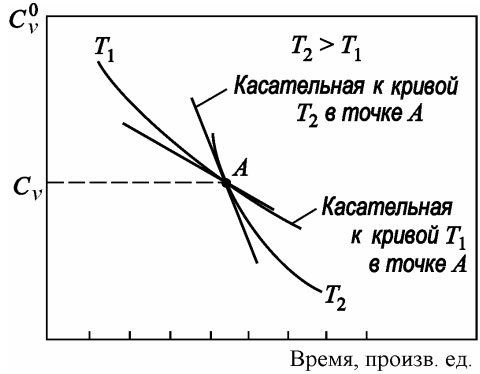


Рис. 2.17. Схематические кривые изменения концентрации вакансий при изотермических отжигах предварительно закаленных образцов

Пусть в точке A, соответствующей $C_v = C_v^*$, температура меняется скачком от T_1 до T_2. Построим в точке B касательные к кривой $C_v(t)$, соответствующие T_1 и T_2. Согласно уравнению (2.13) угловые коэффициенты этих касательных R_1 и R_2 задаются выражениями

$$R_1 = F(C_v^*)\, K_0\, e^{-\frac{E^m}{\mathrm{k}T_1}},$$

$$R_2 = F(C_v^*)\, K_0\, e^{-\frac{E^m}{\mathrm{k}T_2}}.$$

Отсюда вытекает соотношение

$$\ln\frac{R_1}{R_2} = -\frac{E}{\mathrm{k}}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

с помощью которого непосредственно определяется энергия активации.

Этот метод, как и метод сечений, дает одну и ту же величину энергии активации при различных C_v^*, но, конечно, при условии, что процесс характеризуется одним значением этой величины. На практике трудно построить касательные с большой точностью, и поэтому приходится проводить по нескольку таких экспериментов.

Постоянная скорость нагрева. Во многих экспериментах образец, содержащий дефекты, нагревается с постоянной скоростью, и в процессе отжига измеряется какая-либо физическая характеристика P, зависящая от числа дефектов. Так как K в уравнении (2.13) экспоненциально зависит от температуры, производная $\mathrm{d}P/\mathrm{d}t$ очень мала на низкотемпературной стадии процесса, затем довольно рез-

ко увеличивается, после чего в узкой области температур, близких к характеристической температуре отжига $\sim T_a$, исчезают фактически все дефекты, определяющие течение данной стадии отжига, и $\mathrm{d}P/\mathrm{d}t$ падает до нуля (рис. 2.18). В том случае, когда нагревание производится ступенчатым отжигом, т.е. образец выдерживается определенное время при каждой температуре, этот процесс называется *изохронным отжигом*. В данном параграфе рассматривается непрерывный процесс. Полученные результаты будут применимы и к случаю изохронного отжига, если ступени изменения температуры достаточно малы. Более детальный анализ изохронного отжига дан в следующем параграфе.

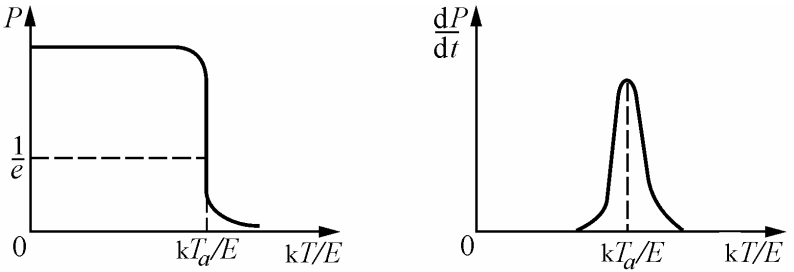


Рис. 2.18. Графики, иллюстрирующие отжиг при постоянной скорости нагрева образца. Кривая на правом графике получена дифференцированием кривой на левом. P – заданная величина физической характеристики

Допустим, что температура повышается от абсолютного нуля с постоянной скоростью. При этом $T = \alpha t$, где t – время, прошедшее от начала опыта, α – скорость нагрева. Тогда в уравнении (2.13) в качестве независимой переменной можно использовать не время, а температуру:

$$\frac{\mathrm{d}C_v}{F(C)} = -\frac{K_0}{\alpha} e^{-\frac{E^m}{\mathrm{k}T}} \mathrm{d}T \,. \qquad (2.16)$$

Решение этого уравнения может быть выражено интегральной показательной функцией

$$E_{\mathrm{i}}(-x) = \int_{-\infty}^{-x} \frac{e^X}{X} \mathrm{d}X \,.$$

Если C_v – значение C при $t = 0$, то

$$\int_{C_v^0}^{C} \frac{\mathrm{d}C}{F(C)} = -\frac{K_0 E^m}{\mathrm{k}\alpha}\left[\frac{\mathrm{k}T}{E} e^{-\frac{E^m}{\mathrm{k}T}} + E_i\left(-\frac{E^m}{\mathrm{k}T}\right)\right]. \qquad (2.17)$$

Эффективная частота K_0 много больше единицы. Это означает, что если отжиг длится слишком долго, то основная его часть завершается при температурах, много меньших, чем E^m/K. Следовательно, в выражении (2.17) надо положить

$$\frac{E^m}{\mathrm{k}T} >> 1$$

и использовать такое приближение для интегральной показательной функции:

$$E_i(-x) \approx e^{-x}\left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x}\right),$$

которое справедливо при условии $x >> 1$. Тогда выражение (2.17) принимает вид

$$\int_{C_v^0}^{C_v} \frac{\mathrm{d}C}{F(C)} = -\frac{K_0 E}{\mathrm{k}\alpha}\left(\frac{\mathrm{k}T}{E^m}\right)^2 e^{-\frac{E^m}{\mathrm{k}T}}.$$

Обозначим, интеграл в левой части через $h(C)$:

$$h(C) = \int_{C_v^0}^{C_v} \frac{\mathrm{d}C}{F(C)} = -\frac{K_0 E}{\mathrm{k}\alpha}\left(\frac{\mathrm{k}T}{E^m}\right)^2 e^{-\frac{E^m}{\mathrm{k}T}}. \qquad (2.18)$$

Пусть α_1 и α_2 скорости нагрева в двух различных опытах. При равных значениях C величина $h(C)$ также будет одинаковой в обоих случаях. Следовательно, правые части равенства (2.18) будут равны в обоих опытах одной и той же постоянной. Отсюда

$$\ln\left(\frac{\alpha_2 T_1^2}{\alpha_1 T_2^2}\right) = \frac{E^m}{\mathrm{k}}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

где T_1 и T_2 – температуры, которым соответствует одна и та же концентрация C_v при двух разных скоростях нагрева α_1 и α_2, соответственно. Из этого соотношения легко определить E^m.

Комбинированный изохронный и изотермический отжиг. Рассмотрим случай изохронного отжига. Пусть образец выдержи-

вается в течение одинаковых промежутков времени при ряде последовательно повышающихся температур (ступени изменения температуры не обязательно должны быть одинаковы). Обозначим через T_i температуру (постоянную в течение каждой изотермической выдержки), соответствующую i-й выдержке, через C_i – значение C_V в конце этой выдержки и через t_i – время от начала отжига до конца i-й выдержки.

Введем $\theta = te^{-\frac{E^m}{kT}}$. Длительность выдержки постоянна, т.е. $\Delta t_i = t_i - t_{i-1} = \text{const} = A$. Для начала и конца каждой выдержки (рис. 2.19) можно составить следующие соотношения:

$$\theta_i = t_i e^{-\frac{E^m}{kT_i}} \quad \text{при } C_v = C_i,$$

$$\theta_{i-1} = t_{i-1} e^{-\frac{E^m}{kT_i}} \quad \text{при } C_v = C_{i\text{-}1}.$$

$$\Delta\theta_i = \Delta t_i e^{-\frac{E^m}{kT_i}}$$

или

$$\ln \Delta\theta_i = A' - \frac{E^m}{kT_i}, \qquad (2.19)$$

где $A' = \ln \Delta t_i$

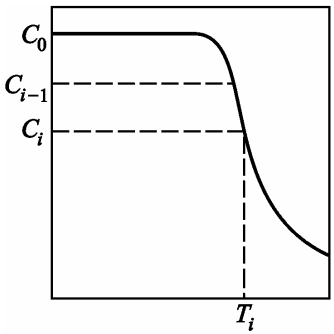


Рис. 2.19. Изменение концентрации вакансий при изохронном отжиге

Рассмотрим теперь кривую изотермического отжига, построенную в форме зависимости C от продолжительности отжига τ при постоянной температуре T_α (рис. 2.20). Согласно основным соотношениям (2.12) и (2.13) C зависит только от θ, и поэтому величина $\Delta\tau_i = \tau_i - \tau_{i-1}$ может быть записана в виде

$$\Delta\tau_i = \Delta\theta_i e^{-\frac{E^m}{kT_\alpha}}. \qquad (2.20)$$

Используя данные, полученные на основании кривых отжига обоих типов, можно исключить $\Delta\theta_i$ из (2.19) и (2.20) и получить

$$\ln\Delta\tau_i = A' + A'' - \frac{E^m}{kT_i}, \qquad (2.21)$$

так как $A^{//} = \dfrac{E^m}{kT_\alpha}$, то

$$\ln\left(\frac{\Delta\tau_i}{\Delta t_i}\right) = \frac{E^m}{k}\left(\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_i}\right). \quad (2.22)$$

Согласно соотношению (2.21), график зависимости $\ln\Delta\tau_i$ от $\dfrac{1}{T_i}$ является прямой линией при условии, что течение процесса характеризуется одним значением энергии активации. Угловой коэффициент этой прямой $\dfrac{E^m}{K}$.

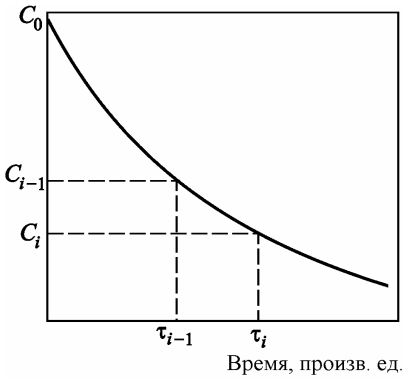


Рис. 2.20. Изменение концентрации вакансий при изотермическом отжиге

В случае отжига, связанного с двумя различными значениями энергии активации, этот метод так же, как и предыдущие, дает переменную, зависящую от C величину энергии активации в тех областях, где оба элементарных процесса протекают одновременно. В условиях, характеризуемых преобладающей ролью одного из этих процессов, полученная энергия активации не будет зависеть от C.

2.1.5. Получение высокой концентрации точечных дефектов

Точечные дефекты существуют в металлах при любой температуре выше абсолютного нуля, однако их число в условиях равновесия при комнатной температуре мало. Для изучения поведения дефектов и влияния их на свойства металла желательно получить их в большом количестве. Существуют три основных метода:

1) закалка;

2) пластическая деформация;

3) облучение частицами высокой энергии.

Закалка. Равновесная концентрация дефектов достигается и поддерживается за счет того, что дефекты диффундируют к внут-

ренним и внешним поверхностям и от них. Дефекты, будучи очень подвижными при высоких температурах, возникают и уничтожаются на этих поверхностях, и, следовательно, их концентрация поддерживается в кристалле за счет динамического равновесия. С понижением температуры равновесная концентрация вакансий уменьшается по экспоненциальному закону. При закалке этот процесс не успевает пройти, и фиксируется избыточная концентрация вакансий – металл пересыщается вакансиями.

В процессе закалки образец приводят в равновесное состояние при высокой температуре (температуре закалки $T_з$) и затем быстро охлаждают до низкой температуры $T_к$, настолько быстро, чтобы сохранилась концентрация дефектов, соответствующая высокой температуре. При выборе $T_з$, $T_к$ и скорости закалки $V_з$ следует учитывать ряд обстоятельств. Величина $T_к$ должна быть настолько малой, чтобы предотвратить заметную убыль дефектов до завершения необходимых измерений; $T_з$ должна быть настолько большой, чтобы равновесная концентрация дефектов при $T_з$ была достаточна для проведения измерений при $T_к$; $V_з$ должна быть достаточной для предотвращения процессов диффузии за время охлаждения от $T_з$ до $T_к$.

Большой избыток вакансий может возникнуть при обычной закалке в воду.

В период закалки в условиях пересыщения вакансиями они склонны к образованию дивакансий. Так как энергия образования у дивакансий больше, чем у вакансий ($E_v^{2F} = 2\,E_v^F - B$), концентрация дивакансий растет с температурой быстрее. Таким образом, хотя при низких температурах значение концентраций дивакансий C_{2v} много меньше, чем значение концентраций моновакансий C_{1v}, оно приближается к C_{1v} по мере повышения температуры.

Расчет показывает, что если энергия связи дивакансий составляет более 0,3 эВ, то в период закалки более 50% вакансий превращаются в дивакансии. При закалке с высоких температур, когда вакансии в первый период охлаждения еще очень подвижны, они могут образовывать и более крупные стабильные скопления. В частности, могут образовываться диски вакансий диаметром около 10 нм, при захлопывании которых рождаются дислокации.

Вследствие большой подвижности вакансий при высоких температурах они могут исчезать в процессе закалки на соответствующих стоках. При некоторой температуре T скорость исчезновения вакансий за счет диффузии к фиксированному числу стоков выражается так:

$$\frac{\mathrm{d}C_v}{\mathrm{d}t} = -(\frac{C_v - C_v^0}{n})\Gamma,$$

где C_v – концентрация вакансий в момент времени t в процессе закалки; C_v^0 – термодинамически равновесная концентрация вакансий при температуре T, соответствующей моменту времени t; Γ – частота скачков вакансий при температуре T; n – среднее число скачков, которое должна совершить вакансия для достижения стока (предполагается, что n не зависит от температуры). Концентрация $C_v^0 = \exp\left(-\frac{E_v^F}{\mathrm{k}T}\right)$, частота скачков $\Gamma = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_v^m}{\mathrm{k}T}\right)$, тогда

$$\frac{\mathrm{d}C_v}{\mathrm{d}t} = -\left[C_v^0 - \exp\left(-\frac{E_v^F}{\mathrm{k}T}\right)\right] \frac{\nu_0}{n} \exp\left(-\frac{E_v^m}{\mathrm{k}T}\right).$$

Если принять экспоненциальный закон охлаждения, то

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = -\beta\,(T - T_\text{к}),$$

где β – константа охлаждения, а $T_\text{к}$ – температура до которой охлаждается образец.

Уравнение позволяет заменить независимую переменную t переменной T. Тогда

$$\frac{\mathrm{d}C_v}{\mathrm{d}T} = \frac{\nu_0}{n\beta(T - T_\text{к})} \exp\left(-\frac{E_v^m}{\mathrm{k}T}\right)\left[C_v - \exp\left(-\frac{E_v^F}{\mathrm{k}T}\right)\right].$$

Если $\beta n/\nu_0$ заменить на γ (где γ – постоянные значения 10^{-3}; 10^{-4}; 10^{-5} и т.д.) и взять интеграл в пределах от температуры закалки $T_\text{з}$ до температуры T, то можно определить концентрацию вакансий

при любой температуре. Было показано, что эффективность закалки повышается с увеличением $\gamma = \frac{\beta n}{\nu_0}$, т. е. закалка тем эффективней, чем больше скорость закалки β, меньше количество стоков (больше n).

Однако закалка всегда приводит к возникновению термических напряжений, так как внутренние и внешние части образца охлаждаются неодинаково быстро. Достаточно большие термические напряжения могут вызвать движение дислокации. При движении дислокаций образуются точечные дефекты, но механизм их возникновения не является термодинамическим, и поэтому изложенный выше термодинамический анализ может привести к серьезным ошибкам. Термические напряжения можно понизить, изменив скорость закалки до значения, ниже которого не наблюдается пластическая деформация.

Ван-Бюрен вывел формулы для максимальной скорости закалки и размеров образца, при которых не возникает пластическая деформация

$$V < V_{\max} = \frac{5(1-\nu)\delta\sigma_{кр}}{\alpha G r^2} \quad \text{или} \quad r < r_{\max} = \sqrt{\frac{5(1-\nu)\delta\sigma_{кр}}{\alpha G V}},$$

где V – скорость закалки, r – радиус проволоки; ν – коэффициент Пуассона; δ – температуропроводность; α – коэффициент теплового расширения; $\sigma_{кр}$ – критическое напряжение сдвига; G – модуль сдвига.

Результаты для разных металлов приведены в табл.2.3

Таблица 2.3

Максимально допустимые скорости закалки и радиусы проволоки

Металл	$V_{\max}$, 10^4 °C/c, при r = 0,1 мм	$r_{\max}$, мм, при $V = 10^4$ °C/c
Cu	1,7	0,13
Au	2,4	0,16
Ag	2,4	0,16
Al	1,0	0,1
Ni	0,8	0,09
Fe	0,6	0,08
W	1,1	0,033

Пластическая деформация. Под действием приложенных напряжений может происходить как перемещение существующих, так и образование новых дислокаций. Движение дислокаций, в свою очередь, может привести к возникновению точечных дефектов.

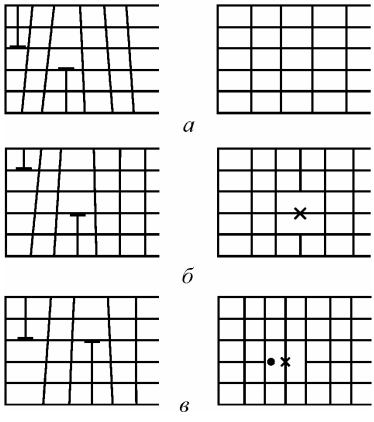


Рис. 2.21. Взаимное уничтожение положительной и отрицательной краевых дислокаций с образованием: *а* – совершенной решетки; *б* – цепочки вакансий; *в* – цепочки межузельных атомов

Рассмотрим несколько примеров образования точечных дефектов при движении дислокации. *Краевая дислокация* представляет собой край неполностью застроенной атомной плоскости (экстраплоскости). Края экстраплоскостей, введенных с противоположных сторон кристалла, можно произвольно назвать положительной и отрицательной дислокациями (рис. 2.21). Если движущиеся положительная и отрицательная краевые дислокации, расположенные на соседних горизонтальных плоскостях решетки, сближаются, как показано на рис. 2.21,*а*, то они аннигилируют. В результате этого образуется полная атомная плоскость. Однако в том случае, если дислокации находятся на атомных плоскостях, расположенных через одну, как видно на рис. 2.21,*б*, то при условии, что они выстраиваются друг над другом, возникает результирующая геометрическая конфигурация двух лишних полуплоскостей, эквивалентная одной полной плоскости, содержащей в точке *x* ряд вакансий, перпендикулярный рисунку. Таким образом, аннигиляция двух дислокаций происходит с образованием ряда вакансий.

Если две полуплоскости оканчиваются на одной и той же плоскости (рис. 2.21,*в*), то конечной конфигурацией будет полная атомная плоскость, проходящая через точку, обозначенную крестиком,

плюс ряд межузельных атомов, примыкающий к этой плоскости и перпендикулярный рисунку. Точное положение ряда межузельных атомов неизвестно; линия, соответствующая горизонтальной плоскости, разорвана, чтобы показать, что в этой точке расположение атомов не является периодическим.

Хотя энергии, необходимые для образования различных видов дефектов, неодинаковы, эта чисто геометрическая схема образования дефектов не приводит к преимущественному образованию дефектов какого-либо одного вида, так как здесь расходуется энергия внешних сил, производящих пластическую деформацию. Краевые дислокации, необходимые для реализации вышеописанного механизма, образуются в процессе пластической деформации различными способами. Полуколичественные оценки показывают, что атомная доля дефектов, образованных «геометрическим путем», пропорциональна величине пластической деформации с коэффициентом пропорциональности от 10^{-4} до 10^{-5}.

Образованные таким образом ряды вакансий могут распадаться вследствие теплового возбуждения на отдельные дефекты (диспергировать). Было высказано предположение, что в конечном распределении, возможно, преобладают дивакансии и более крупные комплексы.

Образование точечных дефектов происходит также при перемещении дислокаций, имеющих пороги.

Определенно установлено, что точечные дефекты создаются в процессе пластической деформации, однако очень немногое известно как о числе дефектов, возникающих на единицу деформации, так и об их конечном распределении и конфигурации. Кроме того, при пластической деформации возникает большое число дислокаций, и тот факт, что они взаимодействуют с точечными дефектами, очень затрудняет истолкование экспериментальных данных.

Дислокации служат также и стоками для точечных дефектов; механизм поглощения дефектов по существу обратен процессу их образования на ступеньках при движении дислокаций.

Обоим рассмотренным методам создания дефектов свойственны некоторые ограничения. Все имеющиеся данные показывают, что при закалке металлов возникают только вакансии и их комплексы,

и, следовательно, этот метод не дает возможности исследовать поведение межузельных атомов. Кроме того, концентрация вакансий, которую можно получить при закалке, очень мала из-за того, что мала концентрация этих дефектов в точке плавления, и на скорость закалки накладываются определенные ограничения, о которых говорилось выше. По-видимому, значительно большие концентрации вакансий и межузельных атомов можно получить путем пластической деформации, однако серьезным осложнением в этом случае являются структурные изменения, связанные с самой деформацией. В процессе пластической деформации изменяется количество и распределение дислокаций, и, поскольку точечные дефекты взаимодействуют с дислокациями, среда, в которой они находятся, отличается от той, которая имеется в хорошо отожженном кристалле. Кроме того, эффективность обоих рассмотренных способов образования дефектов сильно зависит от температуры.

Облучение. Обсудим еще один способ создания точечных дефектов – облучение частицами высокой энергии. Этот метод лишен ряда указанных выше недостатков (например, он позволяет вне зависимости от температуры получить высокую концентрацию вакансий и межузельных атомов), но имеет некоторые другие ограничения.

Прохождение заряженных частиц через твердое тело вызывает интенсивную ионизацию и возбуждение электронов.

Если в результате упругого столкновения с бомбардирующей частицей атом решетки приобретает энергию E_p, превышающую пороговую энергию смещения E_d, то он покидает свое место в решетке. В большинстве случаев этот атом обладает энергией, достаточной для того, чтобы пройти несколько межатомных расстояний от своего исходного положения, прежде чем остановиться в межузлии. Таким образом, образуется основная пара (пара Френкеля): смещенный или межузельный атом и вакансия.

В большинстве твердых тел E_d имеет величину от 10 до 30 эВ. Это в несколько раз больше, чем те 3–6 эВ, которые требуются обычно для создания пары «межузельный атом – вакансия» термодинамически обратимым путем. Если E_p немного больше E_d, то при каждом первичном соударении создается только одна пара межузельный атом – вакансия.

При больших значениях E_p создаются две и более пар вакансий и межузельных атомов. В этом случае первично выбитый атом (ПВА) имеет энергию, значительно превышающую значение E_d. В результате серии столкновений с замещением атомов межузельные атомы располагаются на некотором расстоянии от точки первичного соударения. Вакансии, для которых не существует подобного динамического механизма перемещения, остаются вблизи от места первичного соударения в довольно компактной конфигурации. В результате происходит образование изолированных межузельных атомов, имеющих расщепленную конфигурацию, и несколько различных комплексов вакансий. При больших E_p многие из смещенных атомов обладают энергией, достаточной для смещения других атомов, и вызывают каскады смещений.

Наиболее важной характеристикой столкновения частиц и атома является энергия, передаваемая атому. Эта энергия может изменяться от нуля при столкновении под очень малым углом (*скользящем столкновении*) до максимальной величины $E_{p_{\max}}$ при *лобовом столкновении*. В табл. 2.4 приведены характерные значения E_d для различных бомбардирующих частиц и атомных весов вещества мишени.

Таблица 2.4

Пороговая энергия облучения, при которой возникают смещения атомов (E_d = 25 эВ)

Бомбардирующие частицы	Атомная масса мишени			
	10	50	100	200
Нейтроны, протоны, эВ	70	325	638	1263
Электроны, γ-лучи, МэВ	0,1	0,41	0,68	1,10
α-частицы, эВ	31	91	169	3,25

Порядок величины пороговой энергии смещения атома в твердом теле можно оценить из следующих простых соображений, приведенных Зейтцем. Энергия сублимации (связи) E_c у твердых тел с наиболее прочными связями составляет примерно 5–6 эВ. При сублимации, однако, происходит удаление атомов с поверхности и действует только половина связей. Следовательно, для того, чтобы обратимым образом удалить атом из объема кристалла,

нужна энергия около $2E_c$. При столкновениях атом выбивается из занимаемого им положения и внедряется в решетку необратимым путем; для осуществления такого процесса необходима энергия по меньшей мере порядка $4E_c$. Это соответствует пороговой энергии 20–30 эВ.

В приведенной оценке мы пренебрегли всеми эффектами, связанными с кристаллографией решетки. Теоретические расчеты показали, что пороговая энергия весьма существенно зависит от кристаллографического направления удара. Этот эффект до сих пор не учтен в каскадных теориях возникновения смещений.

В случае столкновения с тяжелыми частицами высокой энергии можно ожидать возникновения каскада смещений. Среднее число смещенных атомов в единице объема N_d можно определить по формуле $N_d = \varphi t n_0 \sigma_d \bar{\nu}$, где φ – плотность потока бомбардирующих частиц; t – время бомбардировки; n_0 – число атомов в единице объема образца; σ_d – сечение столкновений (в расчете на атом), приводящих к смешению; $\bar{\nu}$ – среднее число смещений на каждый первично выбитый атом.

Все эти величины, за исключением $\bar{\nu}$, известны; приближенное же значение $\bar{\nu}$ определяется выражением по общепринятой модели Торренса-Робинсона-Норгетта (*TRN* -стандарт):

$$\bar{\nu} = \frac{\chi E_{\text{рср}}}{2E_d},$$

где χ – эффективность смещений, $E_{\text{рср}}$ – средняя энергия, передаваемая бомбардирующей частицей. Типичные значения $\bar{\nu}$ для нейтронов со средней энергией 1 МэВ, т.е. энергией, с которой обычно имеют дело при облучении в реакторе, приведены в табл. 2.5. В случае электронов, энергия которых составляет 1–3 МэВ, значения $\bar{\nu}$ для большинства металлов близки к единице, таким образом, на каждое первичное соударение возникает одна или самое большое несколько пар вакансия – межузельный атом.

Бомбардировка электронами приводит к наиболее простому распределению вакансий и межузельных атомов, так как в этом случае первично выбитые атомы не обладают энергией, достаточной для образования термического пика или пика смещения.

Таблица 2.5

Теоретическое значение среднего числа смещенных атомов ($\overline{\nu}$), приходящихся на одно первичное соударение, для различных веществ при облучении нейтронами с энергией 1 МэВ

Вещество	Атомная масса	$\overline{\nu}$
Железо	56	390
Медь	64	380
Германий	93	290
Золото	197	140

То же относится и к облучению γ-лучами, так как в этом случае смещения создаются за счет внутренней бомбардировки комптоновскими электронами и фотоэлектронами. Облучение γ-лучами с целью получения дефектов значительно менее эффективно, чем бомбардировка электронами, однако благодаря тому, что γ-лучи в отличие от электронов обладают очень большой проникающей способностью, их воздействие на образец получается весьма однородным.

2.1.6. Экспериментальные методы наблюдения и исследования точечных дефектов

При исследовании точечных дефектов реализованы два подхода: 1) прямое наблюдение и 2) измерение макроскопических физических свойств твердого тела, чувствительных к наличию дефектов.

Большая часть сведений о точечных дефектах получена вторым методом, т.е. в результате косвенных оценок. Известно, что многие физические свойства веществ в той или иной мере изменяются в зависимости от присутствия точечных дефектов. Это используется для изучения природы, состояния и концентрации дефектов. Так, точечные дефекты и искаженные области решетки вокруг них рассеивают электроны и нейтроны, что проявляется в изменении электросопротивления и характера прохождения нейтронов через вещество. Кроме того, дефекты вызывают изменения постоянной решетки, а вследствие того, что они характеризуются определенной энергией образования, увеличивают теплосодержание кристалла,

т.е. запасенную в твердом теле энергию. Точечные дефекты взаимодействуют с дислокациями, и поэтому вызывают резкие изменения механических свойств твердого тела.

Однако прямых методов исследования дефектов недостаточно. Реальным прибором для исследования дефектов является автоионный микроскоп, имеющий разрешение от 0,20 до 0,30 нм. Однако, в автоионном микроскопе изучаются атомы или дефекты, лежащие на поверхности кристалла.

Здесь же отметим, что применение автоионной микроскопии ограничено в настоящее время исследованием таких металлов, для которых потенциал порогового поля автоэмиссии превосходит потенциал ионизации газа, используемого для отображения поверхности. Следует также иметь в виду, что сильные электрические поля вызывают в образце большие механические напряжения. Тот факт, что все наблюдения проводятся на образцах, испытывающих высокие механические напряжения, не позволяет сколько-нибудь достоверно установить характер искажений вокруг дефектов.

Методы определения энергии образования и энергии активации миграции точечных дефектов. Экспериментальные методы определения энергии образования и энергии миграции точечных дефектов основаны на исследовании различных характеристик материалов, зависящих от концентрации точечных дефектов (параметр решетки, электросопротивление, рассеяние нейтронов, модуль упругости и др.), при различных температурах и в процессе нагрева. Рассмотрим, в качестве примера, некоторые из них.

Постоянная решетки и объемные изменения. При образовании дефекта в совершенном кристалле плотность последнего изменяется, так как изменяется число узлов решетки. Если образуется вакансия, то атом из объема кристалла переносится на его поверхность, и в результате объем кристалла увеличивается на один атомный объем, а плотность соответственно уменьшается. Естественно, что при образовании межузельного атома имеет место обратный эффект. Эти простые соображения позволяют правильно оценить изменения плотности, если атомная релаксация вокруг дефекта отсутствует. В этом случае межатомные расстояния, а следовательно и постоянная решетки, не изменяются.

Область релаксации можно рассматривать как точечный источник давления внутри кристалла, вызывающий искажение всего кристалла вплоть до его поверхности. Эшелби провел общий анализ этой проблемы, рассматривая кристалл как однородный изотропный упругий континуум. Он показал, что центр давления, обусловленный, например, точечным дефектом, приводит к изменению постоянной решетки, которое точно соответствует увеличению объема, связанному с релаксацией вокруг дефекта. Таким образом, если V_x – изменение объема, вызванное деформацией вокруг одного дефекта, то изменение постоянной решетки

$$-\frac{\Delta a}{a}=\frac{1}{3}\frac{V_x}{V_0}C,$$

где C – атомная доля дефектов; V_0 – атомный объем для совершенного кристалла.

Объем, приходящий на 1 атом кристалла

$$V = V_0(1 \pm C) + V_x C,$$

где знак «+» относится к вакансиям, а «–» к межузельным атомам. Изменение объема

$$\Delta V = \pm V_0\, C + V_x\, C = \pm\, V_0\, C + \frac{3V_0\Delta a}{a},$$

и так как для малых деформаций $\frac{\Delta V}{V_0}=\frac{3\Delta L}{L}$, то получаем

$$C = \pm 3\left(\frac{\Delta L}{L}-\frac{\Delta a}{a}\right).$$

Таким образом, можно вычислить концентрацию дефектов, сравнивая изменения постоянной решетки, определенные рентгенографическим методом, с объемными изменениями, найденными при помощи гидростатического взвешивания или измерения линейных размеров.

Электросопротивление. При введении примесей и дефектов в решетку чистых металлов их электрическое сопротивление возрастает. Это обусловлено в основном повышением остаточного сопротивления металла, хотя наблюдались и некоторые изменения термической составляющей. Остаточное сопротивление очень чувст-

вительно к присутствию несовершенств, так как любые искажения структуры приводят к рассеянию электронов проводимости и, следовательно, к увеличению электрического сопротивления (см. п. 3.7). Можно ожидать, что при малой концентрации дефектов увеличение остаточного сопротивления должно быть пропорционально их концентрации. Изменение остаточного сопротивления, таким образом, является удобной мерой концентрации дефектов в металлах. Изменение термической составляющей сопротивления зависит от изменения спектра колебаний, обусловленного присутствием дефектов в твердом теле. Так как вклад дефектов в термическую составляющую сопротивления точно не определен (хотя известно, что он мал) и его трудно оценить теоретически, измерения обычно проводятся при достаточно низкой температуре.

Вклад точечных дефектов в остаточное электросопротивление зависит от типа дефекта и рода металла.

Если измерять зависимость электросопротивления исследуемого образца от температуры, то можно заметить, что при высокой температуре экспериментальные точки не укладываются на прямую, давая положительное отклонение от нее (ΔR). Это добавочное электросопротивление ΔR обусловлено присутствием точечных дефектов (вакансий). Так как концентрация точечных дефектов может быть определена по формуле

$$C \approx \exp\left(-\frac{E^F}{\mathrm{k}T}\right)$$

(где E^F – энергия образования точечного дефекта), то мы можем записать, что

$$\Delta R \approx A \exp\left(-\frac{E^F}{\mathrm{k}T}\right), \qquad \ln \Delta R = \mathrm{const} - \frac{E^F}{\mathrm{k}T}.$$

В полулогарифмических координатах данная зависимость будет представлена на графике в виде прямой, по тангенсу угла наклона которой к оси абсцисс можно определить энергию образования точечного дефекта. Зная энергию образования точечного дефекта, легко определить их концентрацию в материале.

Также и по измерению остаточного электросопротивления в закалочных экспериментах можно определить энергию образования и концентрацию точечных дефектов. Так как избыточная концентрация вакансий, полученная при закалке с высоких температур, дает прирост удельного электросопротивления ΔR, то можно записать, что $\Delta R = A \exp\left(-\frac{E^F}{\mathrm{k}T}\right)$ и, следовательно, $\ln \Delta R = \text{const} - \frac{E^F}{\mathrm{k}T_з}$.

где $T_з$ – температура закалки.

Данная зависимость от температуры в полулогарифмических координатах представляет собой прямую линию, по тангенсу угла наклона которой к оси абсцисс, как и в эксперименте с нагревом, легко определить энергию образования точечных дефектов E^F. А зная энергию образования, легко определить по известной формуле концентрацию точечных дефектов.

Преимущество закалочных экспериментов – высокая точность измерения электросопротивления и удельного объема при низких температурах, а недостаток – невозможность измерить исходную концентрацию моновакансий, так как в процессе закалки образуются дивакансии и более крупные комплексы, а часть моновакансий успевает аннигилировать на комплексах. В то же время высокотемпературные методы отличаются меньшей точностью в измерении физических свойств.

2.2. Дислокации

2.2.1. Основные типы дислокаций

Можно считать, что предположение о существовании дислокаций возникло, когда было обнаружено, что пластическая деформация металлов происходит с образованием полос или «пачек» скольжения, когда одна часть образца сдвигается относительно другой. Вначале не удавалось объяснить это явление, пока с открытием кристаллической природы металлов не было установлено, что такого рода скольжение должно представлять собой сдвиг одной части кристалла относительно другой по некоторой кристаллографической плоскости.

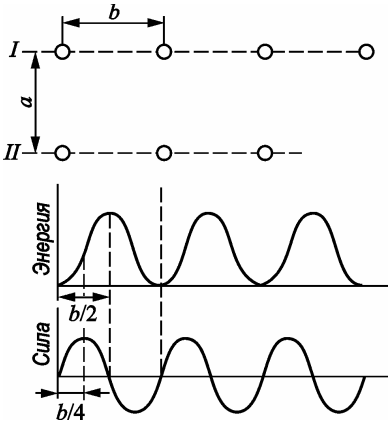


Рис. 2.22. Изменение энергии атомов и силы межатомного взаимодействия плоскостей I и II при смещении одной плоскости относительно другой

Классическую работу в этой области выполнил Я. Л. Френкель, который использовал показанную на рис. 2.22 зависимость между касательным напряжением и смещением сдвига.

Френкель предположил, что в процессе пластического сдвига по рациональной плоскости кристалл проходит через серию эквивалентных состояний с одинаковыми энергиями и с периодом между состояниями, равным b – величине простого вектора трансляции решетки. Малыми граничными эффектами, связанными с образующимися на поверхности в результате сдвига ступеньками, Френкель пренебрегал. Касательное напряжение, которое необходимо приложить к кристаллу, чтобы произвести сдвиг на величину x , пропорционально $\mathrm{d}E/\mathrm{d}x$, где E – энергия перемещения на единицу длины в данной плоскости. Френкель предположил, что в первом приближении периодическая зависимость указанной энергии является синусоидальной, т.е.

$$\sigma = \sigma_{\text{теор}} \sin \frac{2\pi x}{b}. \qquad (2.23)$$

Для малых деформаций сдвига x/a , где a — межплоскостное расстояние, выполняется закон Гука

$$\sigma = G\frac{x}{a}. \qquad (2.24)$$

G – модуль сдвига.

Приравнивая уравнения (2.23) и (2.24) в случае малых деформаций, когда

$$\sin \frac{2\pi x}{b} \approx \frac{2\pi x}{b},$$

для теоретического напряжения сдвига получаем

$$\sigma_{\text{теор}} = \frac{Gb}{2\pi d} \approx \frac{G}{5}. \qquad (2.25)$$

Экспериментальные значения касательного напряжения, которое требовалось для начала пластического течения в металлах, не превышали $(10^{-3}–10^{-6})G$, что заметно расходится с величиной, предсказываемой уравнением. Учитывая это, авторы более поздних работ отмечали, что уравнение (2.25), возможно, завышает величину $\sigma_{\text{теор}}$ по той причине, что согласно различным полуэмпирическим законам межатомного взаимодействия силы притяжения убывают с расстоянием гораздо быстрее, чем синусоидальная сила (см. рис. 2.22). Кроме того, возможны дополнительные минимумы на кривой $E(x)$, соответствующие двойникованию или другим особым ориентациям.

Маккензи, использовав для случая плотноупакованных решеток модель центральных сил, нашел, что напряжение $\sigma_{\text{теор}}$ может быть уменьшено до величины $G/30$. Эта оценка, вероятно, занижена из-за пренебрежения малыми силами, зависящими от направления, которые также существуют в решетках подобного типа. С другой стороны, термические напряжения уменьшают теоретические значения до величины, меньшей $G/30$, но только вблизи точки плавления. Таким образом, $\sigma_{\text{теор}}$ при комнатной температуре должно было бы принимать значения в диапазоне $G/5 > \sigma_{\text{теор}} > G/30$, допустим, $G/15$. В нитевидных кристаллах, которые близки к совершенным кристаллам, наибольшие значения приведенного касательного напряжения, необходимые для начала пластического течения, составляют $\sim G/15$, что отлично согласуется с приведенными выше оценками.

В то же время выполненные экспериментальные работы на массивных образцах меди и цинка показывают, что пластическая деформация начинается при напряжениях порядка $10^{-9}G$. Следовательно, если не принимать во внимание нитевидные кристаллы, расхождение между $\sigma_{\text{теор}}$ и экспериментальными значениями оказывается даже больше того, которое предполагалось сначала.

Краевая и винтовая дислокации. Для объяснения несоответствия между $\sigma_{\text{теор}}$ и экспериментальным значением σ Тейлором впервые была предложена модель краевой дислокации.

Наиболее простой и наглядный способ введения дислокаций в кристалл – сдвиг. На рис. 2.23 зафиксировано положение, когда сдвиг охватил не всю плоскость скольжения от правой грани до левой, а лишь часть плоскости скольжения. Участок *ABCD* – участок плоскости скольжения, в котором произошел сдвиг на одно межатомное расстояние *AB* – граница участка сдвига, $\boldsymbol{b}$ – вектор сдвига (вектор Бюргерса).

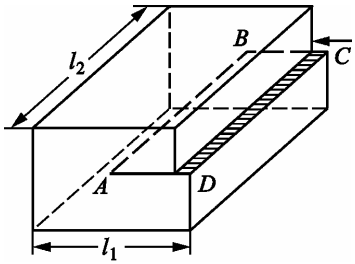


Рис. 2.23. Сдвиг, создавший краевую дислокацию *AB*. Стрелкой обозначен вектор сдвига

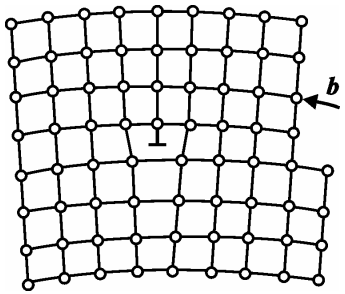


Рис. 2.24. Краевая дислокация в примитивной кубической решетке

В результате сдвига на одно межатомное расстояние n вертикальных атомных плоскостей, расположенных выше плоскости скольжения, оказываются напротив (n–1) вертикальных атомных плоскостей, расположенных ниже плоскости скольжения (рис. 2.24).

Одна вертикальная атомная плоскость в верхней половине уже не имеет продолжения в нижней половине кристалла. *Такую неполную атомную плоскость называют экстраплоскостью.* Наиболее существенно то, что в некоторой области непосредственно вблизи края экстраплоскости внутри кристалла решетка сильно искажена. Выше края экстраплоскости межатомные расстояния меньше нормальных, а ниже края – больше. Атом на самой кромке экстраплоскости имеет меньше соседей, чем внутри совершенного кристалла. Таким образом, вдоль края экстраплоскости тянется область с несовершенной решеткой. Область несовершенства кристалла вокруг края экстраплоскости называется *краевой дислокацией*.

В одном измерении область несовершенства такая же, как и длина края экстраплоскости. В плоскости, перпендикулярной краю экстраплоскости, область рассматриваемого несовершенства

имеет малые размеры: до десяти атомных диаметров. Можно мысленно представить, что рассматриваемая область несовершенства находится внутри трубы, осью которой является край экстраплоскости. Эта область называется *ядром дислокации*. Истинное положение атомов в ядре дислокации расчетным путем не удалось пока установить, и в металлических кристаллах оно остается неизвестным. Если разрез провести снизу и вставить полуплоскость, то вся картина изменится на обратную. Для обозначения дислокаций общего вида принят символ ⊥. «Ножка» этого символа направлена в сторону расположения избыточного материала. Принято, что ⊥ – положительная, а ⊤ – отрицательная дислокации, хотя это чисто условно. Основное, что надо отметить, это то, что линия краевой дислокации перпендикулярна вектору сдвига. Так как вектор сдвига определяется вектором $\boldsymbol{b}$, то отсюда следует, что $\boldsymbol{b} \perp \boldsymbol{t}$, где $\boldsymbol{t}$ – единичный вектор в направлении линии дислокации.

Теперь сделаем в кристалле надрез по *ABCD* и произведем сдвиг одной части кристалла вниз на один период решетки (рис. 2.25).

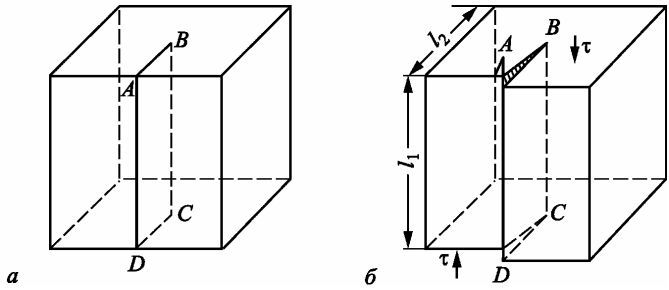


Рис. 2.25. Сдвиг, создавший винтовую дислокацию:
а – кристалл до сдвига (надрезан по *ABCD*), *б* – кристалл после сдвига;
ABCD – зона сдвига

Образовавшаяся при таком сдвиге ступенька на верхней грани не проходит через всю ширину кристалла, оканчиваясь в точке *B*. У переднего края кристалла (вблизи точки *A*) сдвиг произошел ровно на один период решетки так, что верхняя атомная плоскость справа от точки *A* сливается в единое целое со второй сверху плоскостью слева от точки *A*. Так как надрез *ABCD* дошел только до половины кристалла, то правая часть кристалла не может целиком сдвинуться

по отношению к левой на один период решетки. Величина смещения правой части по отношению к левой уменьшается по направлению от точки A к B. Верхняя атомная плоскость оказывается изогнутой. Точно также деформируется вторая, третья и т.д. атомные плоскости. Если до деформации (сдвига) кристалл состоял из параллельных горизонтальных атомных слоев, то после несквозного сдвига по плоскости $ABCD$ он превратился в одну атомную плоскость, закрученную в виде геликоида (винтовой лестницы). Ось BC называется линией *винтовой дислокации.* При обходе вокруг линии винтовой дислокации мы поднимаемся или опускаемся на один шаг винта, равный межатомному расстоянию. *Правовинтовая* дислокация – это когда линию дислокации от верхнего горизонта к нижнему следует обходить по спирали по часовой стрелке. Если $\boldsymbol{b} \uparrow\uparrow \boldsymbol{t}$, то это – правовинтовая дислокация. *Левовинтовая* дислокация – это когда линию дислокации от верхнего горизонта к нижнему следует обходить по спирали против часовой стрелки. Если $\boldsymbol{b} \uparrow\downarrow \boldsymbol{t}$, то дислокация левовинтовая. Правую дислокацию нельзя превратить в левую винтовую дислокацию простым переворачиванием кристалла (рисунка), как это можно было сделать для превращения положительной краевой дислокации в отрицательную и наоборот.

Вектор Бюргерса. Будем определять вектор смещения – *вектор Бюргерса* $\boldsymbol{b}$ по методу, предложенному Франком. Вводимое формально, это определение справедливо для произвольной упругой среды при любом распределении дислокаций, хотя обычно оно применяется для отдельных дислокаций или небольшого числа.

Рассмотрим простую кубическую решетку. На рис. 2.26,*а* показано ее сечение, перпендикулярное к краевой дислокации. На рис. 2.26,б изображена исходная идеальная решетка, в которой узлы определяются вектором трансляции $mt_1 + nt_2$, где $m = 1, 2, 3...$ и $n = 1, 2, 3…$

Кристалл на рис. 2.26,*а* разделен на «хорошую» область, в которой смещения относительно исходной упаковки обусловлены лишь малыми упругими деформациями и тепловыми колебаниями, и «плохую» область вблизи линии дислокации, где смещения велики. Определение вектора $\boldsymbol{b}$ зависит от выбора направления линии дислокации. Этот выбор произволен. При существовании плоскости

отражения, нормальной к линии дислокации, в принципе нельзя придумать правило, которое могло бы избавить нас от такого произвола. Определим знак дислокации, вводя касательный к линии дислокации единичный вектор $\boldsymbol{t}$ и принимая за положительное направление дислокации положительное направление $\boldsymbol{t}$.

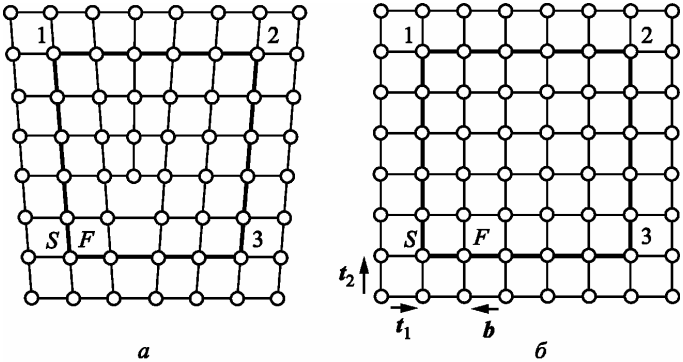


Рис. 2.26. Правовинтовые контуры Бюргерса в реальном кристалле (*а*) и в исходном идеальном кристалле (*б*). Вектор $\boldsymbol{t}$ направлен за плоскость рисунка

Вектор $\boldsymbol{b}$ определяется способом, показанным на рис. 2.26, где принято, что положительное направление $\boldsymbol{t}$ уходит за плоскость рисунка. Прежде всего, образуем в реальном кристалле замкнутый (по часовой стрелке) *контур Бюргерса* *S*-1-2-3-*F*, который целиком лежит в «хорошем» материале и охватывает дислокацию (см. рис. 2.26,*а*). Затем построим тот же самый контур в исходной идеальной решетке (рис. 2.26,*б*). Вектор, который надо провести от конца *F* к началу *S*, чтобы замкнуть контур (рис. 2.26,*б*), называется действительным вектором Бюргерса $\boldsymbol{b}$. Так как обход контура выбран по правилу правого винта, этот способ определения вектора $\boldsymbol{b}$ называется правилом «конец–начало по правому винту». Отсюда можно дать еще одно определение дислокации: дислокация есть линейный дефект, который разрывает любой контур Бюргерса, охватывающий его ось.

В сплошной среде образование дислокации можно изобразить двумя операциями: вырежем вдоль оси дислокации цилиндр весьма малого размера, надрежем тело до цилиндра, сместим одну пло-

щадку разреза относительно другой на расстояние b и соединим. После «склейки» любой охватывающий ось контур не возвращается к своему началу — дислокация превращает сплошную среду в многосвязное тело, топологически отличающееся от шара.

На рис. 2.27 показан более простой метод определения вектора $\boldsymbol{b}$, который полезен при рассмотрении одиночных дислокаций.

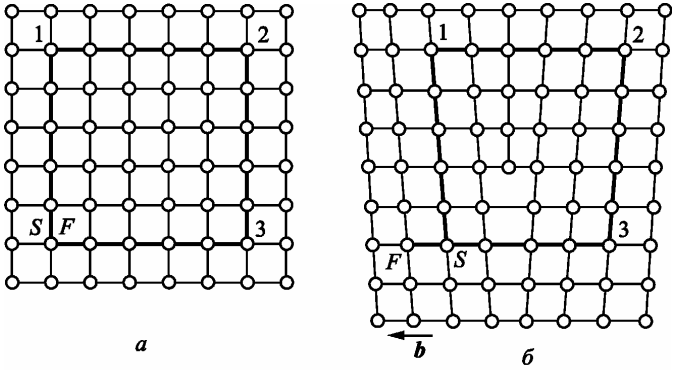


Рис. 2.27. Правовинтовые контуры Бюргерса в исходном идеальном кристалле (*а*) и в реальном кристалле (*б*). Вектор $\boldsymbol{t}$ направлен за плоскость рисунка

В реальном кристалле проведем по часовой стрелке контур, который был бы замкнутым в идеальном исходном кристалле. Замыкающий вектор $\boldsymbol{SF}$ представляет собой локальный вектор $\boldsymbol{b}$. В общем случае локальный вектор $\boldsymbol{b}$ отличается от действительного, так как на первый влияют упругие деформации и тепловые колебания. Однако различие между указанными определениями становится малым, если выбрать контур Бюргерса достаточно большим для того, чтобы он проходил в почти идеальном кристалле. Заметим, что для согласования приведенных выше определений локальный вектор $\boldsymbol{b}$ также должен определяться по правилу «начало—конец по правому винту». Эквивалентное определение локального вектора $\boldsymbol{b}$ дается, как показано на рис. 2.28, интегралом по замкнутому контуру, обходимому по правому винту относительно $\boldsymbol{t}$, от упругого смещения $\boldsymbol{U}$ вокруг дислокации: $\boldsymbol{b} = \oint_C \frac{\partial U}{\partial l} \mathrm{d}\boldsymbol{l}$.

В литературе нет согласия относительно выбора знака $\boldsymbol{b}$. Из приведенных определений прямо следует аксиома: перемена типа линии дис-

локации путем изменения направления единичного вектора $\boldsymbol{t}$ изменяет направление вектора $\boldsymbol{b}$ на противоположное. Эту аксиому легко проверить, направив на рис. 2.28 вектор $\boldsymbol{t}$ от плоскости рисунка к себе и повторив затем построение контура Бюргерса.

Возвращаясь к сказанному выше, мы можем теперь более формально определить типы дислокаций через характеризующие их вектор линии дислокации $\boldsymbol{t}$ и вектор $\boldsymbol{b}$. Для краевой дислокации $\boldsymbol{bt} = 0$, для правой винтовой дислокации $\boldsymbol{bt} = b$, для левой винтовой дислокации $\boldsymbol{bt} = -b$. Если вектор $\boldsymbol{b}$ не перпендикулярен и не параллелен вектору $\boldsymbol{t}$, то дислокация является смешанной.

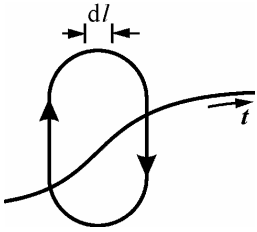


Рис. 2.28. Контур интегрирования для определения смещения

Дислокации с одинаковыми векторами $\boldsymbol{t}$ и $\boldsymbol{b}$ ($\boldsymbol{t}_1 \uparrow\uparrow \boldsymbol{t}_2$, $\boldsymbol{b}_1 \uparrow\uparrow \boldsymbol{b}_2$) называются одноименными. Одноименными дислокациями будут и дислокации с векторами $\boldsymbol{t}_1 \uparrow\downarrow \boldsymbol{t}_2$, $\boldsymbol{b}_1 = -\boldsymbol{b}_2$.

Два контура Бюргерса, построенные вокруг дислокации, называются эквивалентными, если они могут быть совмещены друг с другом посредством деформации или трансляции таким образом, что в процессе совмещения они не будут пересекать областей "плохого" кристалла. Отсюда следует, что эквивалентные контуры характеризуются одним вектором $\boldsymbol{b}$. При смещении контура Бюргерса вдоль дислокации так, чтобы он оставался эквивалентным самому себе, проявляется основное свойство дислокации – вектор $\boldsymbol{b}$ вдоль линии дислокации постоянен. Из этого свойства непосредственно следует, что дислокация не обрывается внутри кристалла. Она может выйти на поверхность; замкнуться сама на себя, образуя петлю; разветвиться в узле на две дислокации. Необходимо отметить еще одно свойство дислокаций: сумма векторов Бюргерса в узле дислокаций $\sum_i \boldsymbol{b}_i = 0$.

2.2.2. Движение дислокаций

Движение дислокации может осуществляться консервативным и неконсервативным путями. Консервативное движение дислокации –

скольжение – не сопровождается переносом массы вещества, неконсервативное движение – переползание – обусловлено переносом вещества.

Скольжение краевой дислокации. Давно установлено, что изменение формы кристалла при пластической деформации легко объяснить сдвиговым процессом. По аналогии со сдвигом карт или монет в стопке, когда направление смещения каждой карты или монеты по отношению к соседней вызывает изменение формы и размеров всей колоды или стопки, проходит направленное скольжение одних тонких слоев кристалла по отношению к другим. Это скольжение отчетливо проявляется на полированной поверхности кристалла в виде линий сдвига.

В додислокационной теории скольжение представлялось в виде одновременного смещения всех атомов одного слоя по отношению к атомам соседнего слоя. Как было показано, расчетное значение критического скалывающего напряжения для пластической деформации с одновременным смещением всех атомов одного слоя относительно другого слоя значительно превышают экспериментально определенные значения, т.е. аналогия со сдвигом карт в колоде удовлетворительно объясняет лишь результат пластической деформации, а атомный механизм «сдвига» более сложен.

Рассмотрим механизм скольжения краевой дислокации – перемещение дислокации по направлению вектора ***b***. В этом случае плоскость, определяемая двумя взаимно перпендикулярными векторами ***b*** и ***t***, является единственной и называется *плоскостью скольжения*. В процессе скольжения краевая дислокация плоскость скольжения менять не может. На рис. 2.29,*в* в исходном состоянии положение атомов обозначено светлыми кружками, а в конечном – черными (рис. 2.29).

Чтобы дислокация из исходного положения 1 переместилась в соседнее положение 14, не нужно сдвигать всю верхнюю половину кристалла на одно межатомное расстояние. Достаточно, чтобы произошли следующие перемещения атомов: атом 1 в положение 2, 3 – в 4, 5 – в 6, 7 – в 8, 9 – в 10, 11 – в 12, 13 – в 14, 15 – в 16, 17 – в 18. Аналогично смещаются атомы во всех плоскостях, параллельных плоскости рисунка. Только одна плоскость 7–17 разрывается

на две части. Ее нижняя часть объединяется с экстраплоскостью в целую плоскость 8–6, а верхняя превращается в экстраплоскость 14–18. Под действием касательных напряжений дислокация перемещается в плоскости скольжения путем указанных выше перемещений атомов.

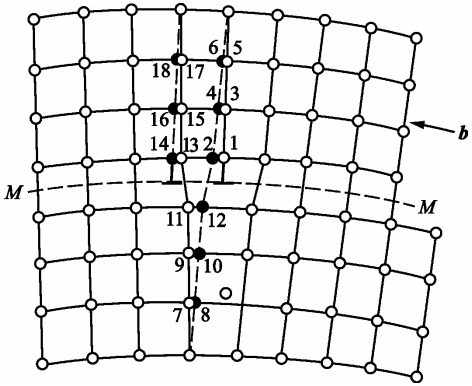


Рис. 2.29. Смещения атомов при скольжении краевой дислокации справа налево на одно межатомное расстояние. Атомы в новых положениях находятся на пунктирных линиях

Скольжение дислокации не обусловлено диффузионными перемещениями атомов и может происходить, в принципе, при каких угодно низких температурах.

Рассмотрим теперь силу, которая препятствует скольжению дислокации. Напряжения, приложенные к кристаллу, вызывают, как будет видно ниже, появление сил, действующих на линию дислокации и вынуждающих ее к скольжению. Сила скольжения $\boldsymbol{F}$ параллельна плоскости скольжения и перпендикулярна линии дислокации. Плоскость скольжения P (рис. 2.30) содержит вектор $\boldsymbol{b}$. Сила F, действующая на дислокацию, как мы покажем ниже при выводе формулы Пича–Келлера, равна скалярному произведению касательного напряжения $\boldsymbol{\tau}_{\text{П}}$ ($\tau_{\text{П}}$ – напряжение Пайерлса), действующего в плоскости скольжения и обусловленного приложенными напряжениями, на $\boldsymbol{b}$: $F = \boldsymbol{\tau}_{\text{П}}\,\boldsymbol{b}$. Эта формула соответствует экспериментальному закону Шмида для пластической деформации.

На рис. 2.30 представлена схема скольжения дислокации, параллельной плотно упакованному ряду в простой кубической решетке и расположенной перпендикулярно плоскости чертежа. Чтобы произошло скольжение от положения, показанного на рис. 2.30,*а*, в

идентичное положение, как на рис. 2.30,*в*, линия дислокации должна пройти через промежуточные положения, такие как на рис. 2.30,*б*. В общем случае эти конфигурации характеризуются почти одинаковой энергией, так как они отличаются друг от друга только в области «плохого» кристалла в центре линии дислокации. В положениях с минимальной энергией линия дислокации будет находиться в устойчивом положении.

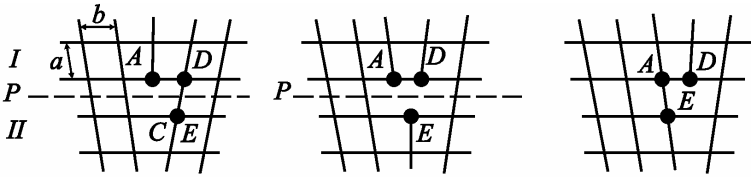


Рис. 2.30. Движение дислокации путем скольжения

Для того чтобы дислокация прошла через положение с максимальной энергией, необходима дополнительная энергия, получаемая за счет действия на дислокацию достаточной по величине силы. Очевидно, что вызывающее эту силу соответствующее касательное напряжение $\tau_П$, которое будет действовать в плоскости скольжения, зависит от того, в какой плоскости происходит скольжение. В случае плоскости плотной упаковки (b мало) межатомные силы малы и мало изменяются при переходе дислокации из положения 1 в положение 2. Поэтому энергия активации и напряжение невелики, но они оказываются большими в случае неплотно упакованных плоскостей скольжения (b велико).

Более точно этот результат можно получить, рассматривая области *I* и *II* как сплошную среду, описываемую классической теорией упругости. Взаимодействие атомов через разделяющую эти области плоскость скольжения учитывали в виде синусоидальной функции их относительных смещений – $\sigma = \frac{Gb}{2\pi a} \sin \frac{2\pi x}{b}$. При таких допущениях были оценены энергия активации ΔE на единицу длины линии дислокации и критическое напряжение сдвига $\tau_П$, которые изменяются экспоненциально с $\frac{a}{b}$:

$$\Delta E \approx \frac{Gb^2}{2\pi k}\exp\left(-\frac{2\pi a}{kb}\right), \qquad \tau_{\text{П}} = \frac{2G}{k}\exp\left(-\frac{2\pi a}{kb}\right),$$

где k равно 1 для винтовой и $(1 - \nu)$ для краевой дислокации, где ν – коэффициент Пуассона.

В данном выражении в показатель степени входит важная характеристика – ширина дислокации $\omega = \frac{a}{k}$, тогда $\tau_{\text{П}} = \frac{2G}{k}e^{-\frac{2\pi\omega}{b}}$.

Так как между сильно и слабо искаженными участками решетки вокруг линии дислокации нет резкой границы, то понятие ее ширины условно. Под шириной дислокации принято понимать ширину области в плоскости скольжения и в направлении скольжения, когда смещение атомов из равновесных положений совершенной решетки превышают половину максимального смещения атомов. Экспериментально ширина дислокации не определена. Обычно считают, что у металлов ширина дислокации находится в пределах от двух до десяти межатомных расстояний. Сильная связь значений $\tau_{\text{П}}$ от ширины дислокации имеет простые физические основания. Как мы говорим, краевая дислокация является нониусом, в котором n атомных плоскостей с одной стороны от плоскости скольжения противостоят $(n + 1)$ атомным плоскостям с другой стороны. При перемещении дислокации на одно межатомное расстояние b каждая из атомных плоскостей перемещается на $\frac{b}{n}$. Поэтому необходимая для перемещения дислокации сила тем меньше, чем больше n, т.е. чем шире дислокация.

Напряжение $\tau_{\text{П}}$, найденное таким образом, определенно меньше, чем теоретический предел упругости для плотно упакованных плоскостей. Например, в случае ГЦК решетки для наиболее плотно упакованной плоскости $\{111\}$ с $a = b\sqrt{\frac{2}{3}}$ получим $\tau_{\text{П}} = 10^{-3}G$.

Конечно, эта модель, предложенная Пайерлсом и Набарро, является весьма приближенной. Поэтому выражения, полученные выше, могут дать только порядок величины и то лишь для достаточно простых решеток.

Надежные оценки можно получить только после детального изучения атомной структуры в области «плохого» кристалла и изменения энергии в процессе скольжения. Эта задача чрезвычайно трудна и несколько упрощается лишь в простых случаях чисто ван-дер-ваальсовских (в инертных газах), ионных и, возможно, ковалентных связей. Она была решена приближенным методом только для ионных кристаллов; напряжение оказалось примерно в 10 раз больше, чем соответствующее формуле

$$\tau_{\text{П}} = \frac{2G}{k} \exp\left(-\frac{2\pi a}{kb} \right). \qquad (2.26)$$

Вообще говоря, напряжения Пайерлса, вероятно, малы для дислокаций с малыми векторами Бюргерса, т.е. вдоль плотно упакованных рядов в элементарных решетках, если искаженные связи в «плохом» кристалле носят главным образом металлический или мультипольный характер. Дело в том, что связи такого типа не являются направленными и, следовательно, должны сравнительно мало меняться при переходе от одной из конфигураций атомов к другой (см. рис. 2.30). Во всех других случаях – как в элементарных решетках, где рассматриваемые связи имеют ионный или ковалентный характер, так и в более сложных структурах, – напряжения Пайерлса могут быть выше.

В ионных кристаллах напряжения Пайерлса возникают вследствие взаимодействия ионов одного знака, проходящих один мимо другого при скольжении. Это может привести к значительному увеличению энергии кулоновского взаимодействия, по крайней мере, для плоскостей скольжения, в которых ионы противоположных знаков не компенсируют своих зарядов на очень малом расстоянии. Точно так же ковалентные связи, будучи направленными, должны предпочтительно устанавливаться лишь в некоторых конфигурациях из встречающихся при скольжении. Для перехода же через другие конфигурации требуется разрыв некоторых связей.

Наконец, в сложных структурах вдоль плоскости скольжения имеется обычно более одного атома на элементарную ячейку. В таких условиях скольжение часто затруднено так же, как скольжение в элементарных решетках по неплотно упакованным плоскостям.

В соответствии с этими теоретическими предположениями чистые кристаллические вещества можно разделить грубо на три класса.

1. Кристаллы, в которых скольжение происходит легко при всех температурах: «обычные» металлы и металлические сплавы (например, Na, Cu, Al...), слоистые структуры вдоль плоскостей их слоев (например, графит).

2. Кристаллы, в которых скольжение происходит легко при комнатной температуре и выше, но при очень низких температурах становится более трудным: ОЦК переходные металлы с заметной долей ковалентной связи (например, Cr) и ионные кристаллы.

3. Кристаллы, в которых скольжение происходит только при высоких температурах: ковалентные структуры (например, алмаз); слоистые структуры – поперек слоев; сложные структуры (α-Mn; интерметаллические фазы и т.д.).

Теория предсказывает, что в кристалле, свободном от других дефектов, дислокация может скользить и при напряжениях меньше напряжения Пайерлса. Благодаря действию сил Пайерлса потенциальная энергия дислокации является периодической функцией ее положения в решетке. Минимальные значения потенциальной энергии (канавки потенциального рельефа) соответствуют положениям дислокации вдоль направлений плотнейшей упаковки. Для перемещения дислокации из одной канавки в соседнюю требуется преодолеть потенциальный барьер, приложив напряжения Пайерлса.

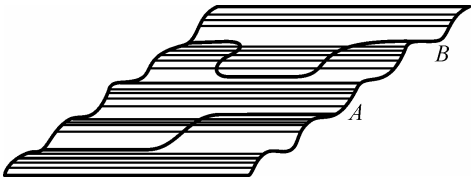


Рис. 2.31. Рельеф поверхности потенциальной энергии дислокации, обусловленной действием силы

Иная картина предполагается в случае, когда одна дислокация расположена в соседних канавках потенциального рельефа, т.е. имеет *перегибы* (рис. 2.31). Движение перегиба вдоль линии дислокации может привести к последовательному (участок за участком) переходу всей дислокации в соседнее положение с минимумом энергии. Напряжение, требуемое для движения перегиба парал-

лельно направлению плотнейшей упаковки, очень мало (меньше напряжения П). «Выбрасывание» полупетли в соседнюю канавку (образование двойного перегиба) происходит под действием термической активации, а дальнейшее расхождение перегибов в разные стороны — под действием очень малых приложенных напряжений.

Скорость скольжения дислокации V, движущейся вследствие образования двойных перегибов, зависит от частоты и, соответственно, энергии образования этих перегибов $E_{\text{П}}$:

$$V = A \exp\left(-\frac{E_{\text{П}}}{\text{k}T}\right), \qquad (2.27)$$

где k – постоянная Больцмана.

Таким образом, основная идея теории дислокации – представление о *неодновременности* протекания акта скольжения распространяется и на перемещение самой линии дислокации.

Итак, скольжение начинается при достижении приведенным напряжением сдвига критического значения, и деформация скольжения происходит в направлении наиболее плотных упаковок атомов по плотноупакованным плоскостям, по так называемым системам скольжения (см. п. 1.6.1).

Переползание краевой дислокации. Рассмотрим случай, когда дислокация движется перпендикулярно плоскости скольжения. Если обратиться к рис. 2.24, то это означает «прорастание» или «растворение» экстраплоскости.

Механизм такого перемещения, называемого переползанием, принципиально отличен от механизма скольжения. Для перемещения положительной краевой дислокации из своей плоскости скольжения в вышестоящую соседнюю плоскость необходимо, чтобы цепочка атомов на самой кромке экстраплоскости отделилась и ушла вглубь кристалла. Такое растворение кромки экстраплоскости (положительное переползание) является *диффузионным* процессом. Возможны два варианта:

1) при подходе вакансий к краевой дислокации атомы с кромки экстраплоскости перемещаются в соседние вакантные места;

2) атомы с кромки переходят в междоузлия и диффундируют от дислокации.

Первый вариант более вероятен, если учесть, что в металле легче появляется избыточная концентрация вакансий, а энергия образования межузельных атомов относительно велика. Перемещение положительной краевой дислокации вниз в соседнюю плоскость скольжения означает, что к краю экстраплоскости присоединился один атомный ряд. Такая достройка атомной экстраплоскости (отрицательное переползание) может осуществляться также двумя путями:

1) присоединением межузельных атомов, диффундирующих к дислокациям;

2) присоединением соседних атомов, находящихся в регулярных положениях, с одновременным образованием вакансий, которые затем мигрируют вглубь кристалла. Этот вариант маловероятен.

Таким образом, перемещение краевой дислокации по нормали к своей плоскости скольжения осуществляется путем диффузионного перемещения атомов, и именно этим оно отличается от скользящего движения дислокации.

В отличие от скольжения (консервативного движения), не связанного с переносом массы, переползание (неконсервативное движение) происходит путем переноса массы. Диффузия является термически активируемым процессом, следовательно, переползание также термически активируемый процесс, скорость которого сильно зависит от температуры. В действительности перенос массы к кромке экстраплоскости или от нее происходит путем миграции отдельных вакансий или межузельных атомов или небольших их комплексов, и дислокация переползает в новую плоскость скольжения не одновременно по всей длине, а по частям с образованием *порогов* на дислокации (рис. 2.32).

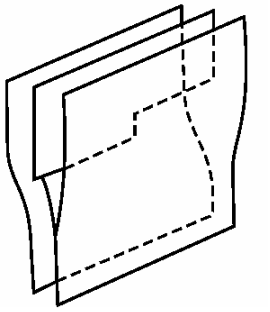


Рис. 2.32. Пороги на краевой дислокации

Такой процесс образования порогов – термически активируемый. В условиях термодинамического равновесия при данной температуре T число порогов на единице длины дислокации

$$N = n_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{П}}}{\text{k}T}\right),$$

где $E_П$ – энергия образования порога (~1 эВ для порога высотой в одно межатомное расстояние); n_0 – число атомов на единице длины дислокации.

Переползание дислокации состоит в зарождении порогов и движении их вдоль линии дислокации. В этом случае энергия активации переползания дислокации

$$E = E_П + E_D.$$

Когда, например, к образовавшемуся порогу присоединяется вакансия, порог смещается вдоль кромки экстраплоскости.

Если на дислокации уже имеется большое число порогов, например, в результате пересечения с другими дислокациями, то

$$E = E_D.$$

Приведем общее описание переползания дислокации.

Рассмотрим два соседних атома P и Q в узлах решетки и плоскость, которую *заметает* дислокация при своем движении (рис. 2.33).

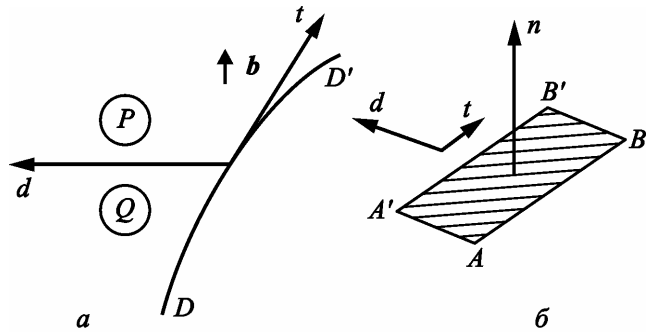


Рис. 2.33. Схема движения дислокации:
а – дислокация *DD*', движущаяся в направлении стрелки *d* и проходящая между атомами *P* и *Q*; *б* – к определению знака вектора Бюргерса

Допустим, что дислокация проходит между P и Q. При таком движении атомы P и Q будут смещаться относительно друг друга на величину $\boldsymbol{b}$. При определении знака относительного смещения надо проявить осторожность. Определим положительное направление $\boldsymbol{QP}$ через векторное произведение $\boldsymbol{t} \times \boldsymbol{d}$, иначе говоря, направления $\boldsymbol{t}$, $\boldsymbol{d}$ и $\boldsymbol{QP}$ связаны между собой как правая тройка осей координат x, y, z. Здесь $\boldsymbol{t}$ – вектор, параллельный линии дислока-

ции, которым пользуются при определении вектора Бюргерса, ***d*** – вектор, соответствующий направлению движения дислокации. Если принять эти определения, то смещение атома P на положительной стороне по отношению к атому Q на отрицательной стороне равняется $+\boldsymbol{b}$, если дислокация, как показано на рис. 2.33,*а*, проходит между P и Q. Этим результатом воспользуемся, чтобы изучить относительное смещение материала по обе стороны от поверхности, которую заметает дислокация при своем движении.

Допустим, что сегмент линии дислокации AB передвигается в положение $A'B'$, заметая плоскую поверхность с единичной нормалью ***n***. Согласно только что принятому определению, знак ***n*** обусловливается знаком векторного произведения $\boldsymbol{t}\times\boldsymbol{d}$. Атомы над площадкой $ABB'A'$ смещаются на ***b*** по отношению к атомам, находящимся под ней. Если скалярное произведение ***bn*** положительно, то атомы над плоскостью отодвигаются от атомов под плоскостью, в результате чего образуется пора, объем которой равен ***bn*** на единицу площади, заметаемой дислокацией.

Если $\boldsymbol{bn} < 0$, то для движения дислокации требуется перенос избыточного материала объемом ***bn*** на единицу площади. Следовательно, если $\boldsymbol{bn} \neq 0$, движение дислокации сопровождается диффузией, в результате которой при $\boldsymbol{bn} > 0$ атомы подходят, или же при $\boldsymbol{bn} < 0$ – избыточные атомы уходят.

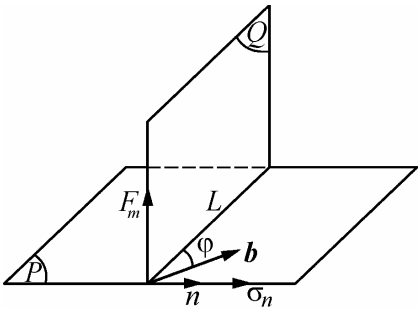


Рис. 2.34. Схема переползания дислокации

Переползание дислокации может протекать быстро, если работа, производимая при ее перемещении, по крайней мере, равна энергии, затрачиваемой на создание пустоты или дополнительного слоя материала. Поскольку эта энергия велика, смещение подобного типа возможно только в особых условиях.

Если дислокационная линия L (рис. 2.34), переползающая в направлении, перпендикулярном ее плоскости скольжения P, заме-

тает площадь dS, то она оставляет за собой пустоту (или дополнительный слой материала) объемом dV = dS·b·sinφ, где φ – угол между L и вектором $\boldsymbol{b}$.

Далее, если $V = b^3$ – объем атома, то несовершенство кристалла, образующееся при переползании, можно рассматривать как совокупность точечных дефектов – вакансий или межузельных атомов, число которых

$$\mathrm{d}N = \frac{\mathrm{d}V}{b^3} = \frac{\mathrm{d}S}{b^2}\sin\varphi.$$

Атомная концентрация дефектов в плоскости переползания Q, равная $c = b^2\mathrm{d}N/\mathrm{d}S = \sin\varphi$, непрерывно уменьшается при переходе от краевой дислокации $\varphi = \frac{\pi}{2}$, когда образуется сплошной слой дефектов, к винтовой (φ = 0), когда дислокация скользит, не создавая никаких дефектов. Сила F_m (действующая на единицу длины дислокационной линии), необходимая для осуществления переползания, будет равна:

$$F_m = \frac{E_F\mathrm{d}N}{\mathrm{d}S} = \frac{E_F}{b^2}\sin\varphi, \qquad (2.28)$$

где E_F – энергия образования точечного дефекта.

Ту же формулу можно получить, рассматривая дислокацию как последовательность краевых и винтовых отрезков атомной длины (для смешанной дислокации). Переползанию препятствуют только краевые части, длина которых пропорциональна sin φ.

Для дислокаций, не являющихся почти винтовыми, т.е. в случаях, когда φ заметно отличается от нуля, сила F_m значительна и по порядку величины близка к теоретическому пределу упругости. Исходя из анализа полученного выражения мы можем выявить условия, способствующие переползанию дислокации.

Рассмотрим случай пересыщения вакансиями и межузельными атомами. В присутствии дислокационной линии L, находящейся под действием силы $\boldsymbol{F}$, энергия образования дефектов E_F в плоскости Q уменьшается на $F\mathrm{d}S/\mathrm{d}N = Fb^2/\sin\varphi$. Равновесная концентрация дефектов в присутствии такой дислокации будет, согласно сказанному выше:

$$C \approx \exp\left(-\frac{E_F - (Fb^2/\sin\varphi)}{\mathrm{k}T}\right) = C_0 \exp\left(\frac{Fb^2}{\mathrm{k}T\sin\varphi}\right), \qquad (2.29)$$

где C – равновесная концентрация в совершенном кристалле.

Ближним взаимодействием между дефектом и дислокацией здесь пренебрегают. При учете этого взаимодействия несколько изменится E_F и, следовательно, C_0 вблизи дислокации, но выражение останется прежним.

Наоборот, если концентрация дефектов C отличается от равновесной величины для данной температуры, перенасыщение или не насыщение будет действовать на дислокацию как сила F_S, нормальная к плоскости скольжения и определяемая из того же соотношения:

$$F_S = \frac{\mathrm{k}T\sin\varphi}{b^2}\ln\frac{C}{C_0}. \qquad (2.30)$$

Разумеется, в это выражение входит только концентрация C на пути дислокации, т.е. в плоскости Q. Таким образом, слой пор, остающийся за переползающей дислокацией, соответствует $C = 1$. Тогда $F_m = F_S$, где

$$F_m = \frac{E_F \mathrm{d}N}{\mathrm{d}S} = \frac{E_F}{b^2}\sin\varphi \text{ и } F_S = \frac{\mathrm{k}T\sin\varphi}{b^2}\ln\frac{1}{C_0}. \qquad (2.31)$$

Если снять приложенные напряжения, то линия L должна двигаться в обратном направлении так, чтобы пора или избыточный материал снова исчезли.

Обычно концентрация C значительно меньше, чем в рассмотренном предельном случае, а поэтому соответствующая сила F_S меньше F_m и сама по себе недостаточна, чтобы сместить дислокацию. Тем не менее, она может играть важную роль. Например, закалка при температурах от T_1 до T_2 создает пересыщение

$$\frac{C_1}{C_2} = \exp\left[-\frac{E_F}{\mathrm{k}}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \qquad (2.32)$$

и силу

$$F_S = \frac{\sin\varphi}{b^2}U_f\frac{T_1 - T_2}{T_1} = F_m\frac{T_1 - T_2}{T_1}, \qquad (2.33)$$

которая может составлять значительную долю от F_m.

Холодная деформация создает концентрацию вакансий и межузельных атомов того же порядка, что и нагрев до температур близких к точке плавления. Таким образом, в результате пластической деформации можно получить силу F_S того же порядка, что и после закалки. Тогда, чтобы вызвать переползание дислокации, достаточно приложить напряжения много меньше, чем в отсутствие пересыщения.

Движение винтовой дислокации. Винтовая дислокация в отличие от краевой перемещается по механизму скольжения по направлению перпендикулярно вектору Бюргерса. Схема механизма перемещения винтовой дислокации на атомном уровне показана на рис. 2.35, где изображено расположение атомов в двух вертикальных плоскостях, проходящих непосредственно по обе стороны от плоскости сдвига *ABCD*. Если смотреть на них со стороны правой грани кристалла то черные кружки обозначают атомы на вертикальной плоскости слева от плоскости сдвига, а светлые кружки – атомы на вертикальной плоскости справа от плоскости сдвига. Заштрихована образовавшаяся при сдвиге ступенька на верхней грани кристалла.

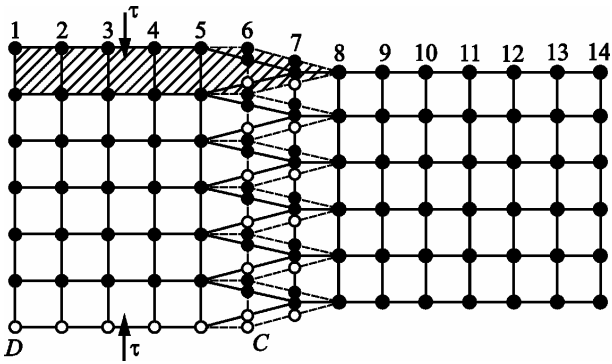


Рис. 2.35. Смещения атомов при скольжении винтовой дислокации слева направо на одно межатомное расстояние

Плоскость скольжения *ABCD* совпадает с плоскостью чертежа; атомы, обозначенные черными кружками, находятся под плоскостью чертежа, а обозначенные светлыми кружками – над ней. Стрелка, направленная сверху вниз, обозначает сдвигающие на-

пряжения, приложенные к той части кристалла, которая находится над плоскостью чертежа, т.е. правее плоскости *ABCD* (см. рис. 2.25). Стрелка, направленная снизу вверх, обозначает сдвигающие напряжения, приложенные к той части кристалла, которая находится под плоскостью чертежа на рис. 2.35, т.е. левее плоскости *ABCD* на рис. 2.25.

Правее линии *BC* (см. рис. 2.35), между атомными рядами 7 и 14, положения белых, и черных кружков совпадают, т.е. соответствующие атомы находятся на одном горизонте. Та же картина наблюдается на некотором расстоянии слева от линии *BC*, между атомными рядами 1 и 5. Вокруг же линии *BC*, между атомными рядами 5 и 7, атомы, обозначенные черными и белыми кружками, т.е. находящиеся под плоскостью чертежа и над ней, образуют винтовую поверхность.

Следует подчеркнуть, что это только схематическая модель расположения атомов в ядре дислокации, позволяющая рассматривать некоторые процессы, протекающие в кристаллах. Точное расположение атомов в ядре дислокации неизвестно, хотя в последнее время появляются работы, как правило, расчетного характера с применением компьютерного моделирования, посвященные этому вопросу.

Пунктирные линии на рис. 2.35 соединяют атомы после перемещения (скольжения) винтовой дислокации на один период решетки вправо. Если в исходном положении область несовершенства находилась между атомными рядами 5 и 7, то после смещения на один период решетки вправо она находится между рядами 6 и 8. Атомы над плоскостью чертежа (белые кружки) под действием сдвигающих напряжений, обозначенных верхней стрелкой, смещаются вниз. Атомы под плоскостью чертежа (черные кружки) под действием сдвигающих напряжений, обозначенных нижней стрелкой, смещаются вверх.

Необходимо обратить внимание на три важных обстоятельства. Во-первых, дислокация перемещается на один период решетки вправо в результате передвижений атомов только внутри области несовершенства; атомы вне области несовершенства остаются на своих местах. Во-вторых, дислокация перемещается на один пе-

риод решетки вследствие передвижения атомов внутри ядра дислокации всего лишь на доли периода решетки. В этом отношении скольжение винтовой дислокации аналогично скольжению краевой дислокации. В-третьих, в области ядра винтовой дислокации атомы смещаются в направлении действующих на них сил (вниз и вверх на рис. 2.35), а сама дислокация перемещается перпендикулярно этому направлению. Последнее также отличает винтовую дислокацию от краевой.

Перемещение винтовой дислокации увеличило площадь ступеньки и площадь *зоны сдвига*. При продвижении винтовой дислокации слева направо область сдвига постепенно распространяется на всю ширину кристалла. На рис. 2.36 показан сдвиг на одно межатомное расстояние при пробеге правой винтовой дислокации через весь кристалл.

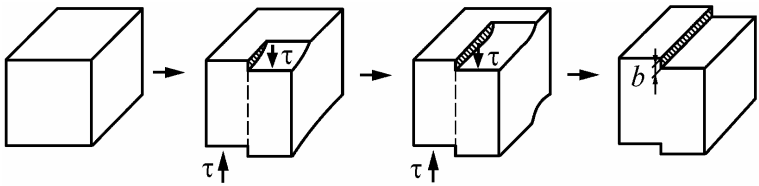


Рис. 2.36. Схема сдвига правой части кристалла относительно левой на одно межатомное расстояние при пробеге винтовой дислокации от передней грани до задней

Под действием одинаковых сдвигающих напряжений винтовые дислокации разного знака скользят в прямо противоположных направлениях (рис. 2.37,*а*). Винтовая дислокация не характеризуется однозначно плоскостью сдвига. Действительно, винтовая дислокация обладает цилиндрической симметрией. Плоскостью сдвига может быть любая вертикальная плоскость, проходящая через линию *BC* (см. рис. 2.35). Соответственно схема перемещений атомов на рис. 2.37, обеспечивающих скольжение винтовой дислокации, также справедлива для любых плоскостей, проходящих через линию *BC* (см. рис. 2.35).

В отличие от краевой винтовая дислокация может переходить из одной плоскости скольжения в другую без переноса массы. Если на пути движения винтовой дислокации в плоскости *P* (рис. 2.37,*б*)

встречается какой-то барьер, то дислокация начинает скользить в другой атомной плоскости *R*, находящейся под углом к первоначальной плоскости скольжения *P*. Этот процесс называют *поперечным скольжением*.

Пройдя некоторый путь в плоскости поперечного скольжения и удалившись от барьера, винтовая дислокация может перейти в атомную плоскость *S*, параллельную первоначальной плоскости скольжения *P*. Этот процесс называют *двойным поперечным скольжением*. Многократное его повторение называют *множественным поперечным скольжением*.

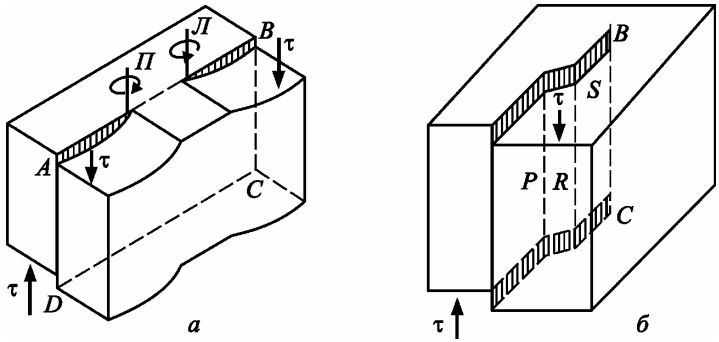


Рис. 2.37. Скольжение винтовых дислокаций разного знака (а) и двойное поперечное скольжение винтовой дислокации (*б*)

Смешанные дислокации и их движение. Дислокации, вектор Бюргерса которых не параллелен и не перпендикулярен линии дислокации, являются смешанными. Пример смешанной дислокации представлен на рис. 2.38.

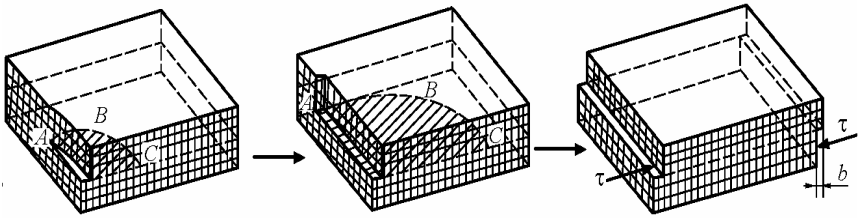


Рис. 2.38. Схематическое изображение последовательных этапов скольжения смешанной дислокации (*ABC*)

Здесь кривая AC является линией смешанной дислокации, ограничивающей внутри кристалла зону сдвига ABC. В общем случае дислокацию можно ввести как границу раздела между двумя частями кристалла, где уже произошел и где еще не произошел сдвиг. Заштрихована ступенька, образовавшаяся на передней грани кристалла при сдвиге верхней его части относительно нижней по площади ABC. Под действием приложенных касательных напряжений зона сдвига, заштрихованная на рис. 2.38, расширяется.

Участок дислокации с чисто краевой ориентацией вблизи точки C (вектор Бюргерса перпендикулярен линии дислокации) скользит в направлении приложенной силы, а участок с чисто винтовой ориентацией вблизи точки А – перпендикулярно этому направлению. Когда вся линия смешанной дислокации выйдет на внешние грани, верхняя часть кристалла окажется сдвинутой относительно нижней в направлении действующих касательных напряжений на один период решетки. Ясно, что в общем случае отдельные участки смешанной дислокации выходят на поверхность кристалла неодновременно.

Как мы видим, выход любой дислокации на поверхность кристалла приводит к сдвигу одной части кристалла относительно другой на величину вектора Бюргерса данной дислокации.

Пластическая деформация как движение дислокаций. Возьмем кубический кристалл (рис. 2.39,*а*) и сдвинем его верхнюю половину по плоскости AA на постоянную решетки b (рис. 2.39,*б*).

При этом длина образца увеличивается: $L' = L + \Delta L$; $\Delta L = b$. Из исходного состояния в состояние, показанное на рис. 2.39,*б*, можно перейти двумя способами:

1) сдвинув одновременно всю верхнюю часть кристалла относительно нижней (для этого надо приложить скалывающее напряжение, равное теоретической прочности);

2) образовав на плоскости AA краевую дислокацию с вектором $\boldsymbol{b}$ (рис. 2. 39,в) и продвинув ее с левого края кристалла на правый (рис. 2.39,*г*).

И в том, и в другом случае удлинение кристалла одинаково: $L' = L + b$. Видно, что постепенное перемещение дислокации с вектором $\boldsymbol{b}$ по какой-либо плоскости эквивалентно одновременному

сдвигу одной части кристалла относительно другой на b вдоль плоскости скольжения дислокации.

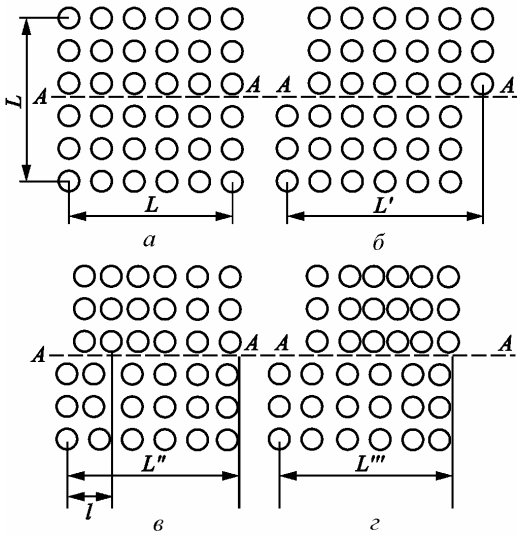


Рис. 2.39. Схема пластической деформации кристалла:
а – исходный образец; *б* – сдвинутый по плоскости *AA* на постоянную решетки;
в – образование краевой дислокации с вектором ***b***; *г* – движение дислокации
по плоскости *AA*

Пластическая деформация при таком перемещении одной дислокации

$$\varepsilon_{\text{п}}^{(1)} \approx \frac{b}{L},$$

а при перемещении n дислокаций

$$\varepsilon_{\text{п}}^{(n)} \approx n\frac{b}{L}.$$

При движении по плоскости *AA* дислокация может пройти путь $l < L$ и затормозиться на каком-либо препятствии (см. рис. 2.39,*в*). Величина l в таком случае называется длиной пробега дислокации, а сдвиг – незавершенным. Отметим, что само представление о дислокациях возникло в связи с наблюдением незавершенных сдвигов в кристаллах. Термин «дислокация» взят из геологии, где так назывались незавершенные сдвиги горных пород. В теории упругости показано, что при этом удлинение образца

$$\Delta L = L'' - L = b\frac{l}{L}.$$

Аналогично при перемещении n дислокаций на l

$$\varepsilon_{\text{п}} = bl\frac{n}{L^2} = \rho_{\text{п}} bl, \qquad (2.34)$$

где $\rho_{\text{п}} = n/L^2$ – плотность подвижных дислокаций, аналогичная полному числу *дислокационных трубок*, пересекающих 1 см^2 поверхности кристалла.

Данное выражение (2.34) играет большую роль в теории дислокаций, связывая плотность подвижных дислокаций $\rho_{\text{п}}$, их вектор Бюргерса $\boldsymbol{b}$, длину свободного пробега l и производимую ими пластическую деформацию $\varepsilon_{\text{п}}$.

Продифференцировав данное выражение по времени, получаем выражение для скорости пластической деформации $\dot{\varepsilon}_{\text{п}}$:

$$\dot{\varepsilon}_{\text{п}} = \rho_{\text{п}} bv + \dot{\rho}_{\text{п}} bl, \qquad (2.35)$$

где v – скорость дислокаций, зависящая от напряжения, $\dot{\rho}_{\text{п}}$ – изменение плотности подвижных дислокаций со временем.

Если напряжения в процессе пластической деформации невелики, то обычно $\dot{\rho}_{\text{п}}$ мало и вторым членом можно пренебречь, т.е.

$$\dot{\varepsilon}_{\text{п}} = \rho_{\text{п}} bv.$$

Строго говоря, следует учитывать, что пластическая деформация осуществляется движением дислокаций разных ориентации $\boldsymbol{t}$ и с разными векторами Бюргерса $\boldsymbol{b}$, причем они движутся со скоростями разных направлений. О скорости v, с которой дислокация может двигаться в идеальном кристалле, для большинства материалов еще мало данных. Но из-за дисперсии звуковых волн, средняя скорость дислокации, движущейся под действием внешнего приложенного напряжения, по-видимому, не может превышать весьма малой доли средней скорости звука c. Поэтому, вероятно, можно пренебречь релятивистскими эффектами, которые могли бы быть существенными при более высоких скоростях. В кристаллах с не слишком большими силами Пайерлса сопротивление движению дислокации не должно очень заметно уменьшать предельную скорость, так что она будет порядка нескольких десятых c.

Конечно, в реальном кристалле, содержащем примеси или другие дислокации, движущиеся дислокации испытывают гораздо большее сопротивление, особенно при перемещениях на значительные расстояния. Непосредственные наблюдения с помощью электронного микроскопа показывают, что дислокации могут двигаться с различной скоростью: от очень малой до довольно большой в зависимости от напряжения, приложенного к ним.

Скорость не зависит от длительности импульса и непрерывно увеличивается с ростом напряжения σ. В обоих материалах v изменяется одинаково: очень быстро увеличивается с напряжением σ, начиная со статического предела упругости, сначала как v в большой степени, а затем несколько медленнее. При больших напряжениях рост скорости v замедляется, и она, по-видимому, асимптотически стремится к величине, близкой скорости звука (рис. 2.40).

Эмпирически установлено, что для скоростей 10^{-7}–10^{-1} см/с в логарифмических координатах *скорость движения дислокации* является линейной функцией приложенного напряжения:

$$v = v_0 (\frac{\tau}{\tau_0})^n , \qquad (2.36)$$

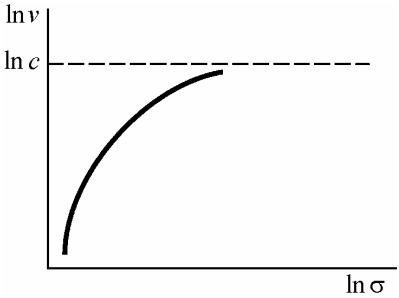


Рис. 2.40. Зависимость скорости движения дислокации ***v*** от приложенного напряжения в кристаллах

где τ_0 – касательное (скалывающее) напряжение, при котором скорость скольжения дислокации v_0 = 1 см/с; τ – компонента приложенного скалывающего напряжения в плоскости скольжения; n – константа материала.

Итак, теперь, исходя из выведенного выражения $\dot{\varepsilon}_п = \rho_п b v$, оценим скорость пластической деформации $\dot{\varepsilon}_п$.

При больших напряжениях подвижными могут стать почти все дислокации $\rho_п = \rho$. Плотность дислокаций может достигать величины 10^{11}–10^{12} см$^{-2}$. Положим $c \sim 3 \cdot 10^5$ см/с (очевидно, что $v \le c$ – скорости звука). Подставив $\rho = 10^{11}$ см$^{-2}$, $b = 3 \cdot 10^{-8}$ см, $v = 10^5$ см/с, получим: $\dot{\varepsilon}_п = 3 \cdot 10^8$ с$^{-1}$. Это соответствует удлинению тела вдвое за

$\sim 3\cdot10^{-9}$ с. Обычно скорости деформации редко превышают величину $\dot{\varepsilon}_{\text{п}} = 10^{-4}$ с$^{-1}$. Таким образом, можно заключить, что обычной плотности дислокации достаточно, чтобы обеспечить самые быстрые из наблюдающихся пластических деформаций.

2.2.3. Упругие свойства дислокации

Образование дислокации в кристалле характеризуется искажениями кристаллической решетки. По определению дислокация создает такое поле смещений $\boldsymbol{U}(\boldsymbol{r})$, что для контура Бюргерса любого радиуса $\oint \mathrm{d}\boldsymbol{U} = \boldsymbol{b}$. Искажения, возникающие при образовании дислокации, можно разбить на две области: *ядро дислокации* (для $r < r_0$, r_0 – радиус ядра дислокации), где смещение атомов из положения равновесия порядка межатомных расстояний и не выполняются законы упругости; и область $r > r_0$, характеризующаяся упругими искажениями. Мы будем рассматривать поля деформации и напряжений дислокации, которые описываются законами упругости ($r > r_0$). Там, где это возможно, будем отмечать вклад ядра дислокации.

Для описания упругих свойств дислокации будем пользоваться понятием тензора напряжения и деформации (см. п. 1.5., 1.6, 1.12.). Тензор напряжений связывает между собой вектор силы, действующий на единицу площади, и ориентацию этой элементарной площадки в напряженном теле. Тензор деформации связывает смещение точки в деформированном теле с положением этой точки.

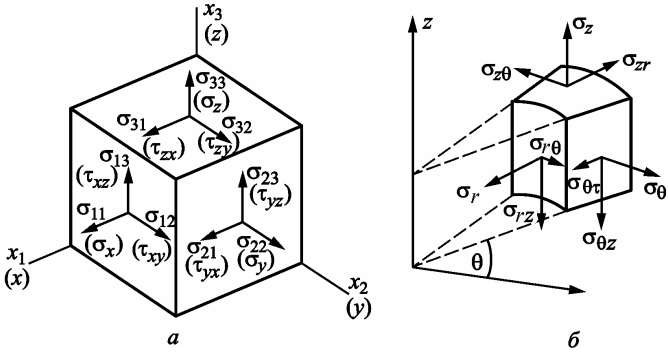
Тензоры деформаций и напряжений винтовой и краевой дислокаций. По определению, дислокация создает такое поле смещений $\boldsymbol{U}(\boldsymbol{r})$, что для контура Бюргерса любого радиуса $\oint \mathrm{d}\boldsymbol{U} = \boldsymbol{b}$. Тогда очевидно, что смещения $\boldsymbol{U}$ с расстоянием r от оси дислокации убывают и для больших r поле смещений можно исследовать с помощью линейной теории упругой среды. Полным описанием поля будет тензор деформаций $\varepsilon_{ij}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i}\right)$, удовлетворяющий основному уравнению теории упругости в пере-

мещениях $(1 - 2\nu)\nabla^2 \boldsymbol{U} + \nabla(\nabla \boldsymbol{U}) = 0$ и определению дислокации $\oint \mathrm{d}\boldsymbol{U} = \boldsymbol{b}$. Из закона Гука для изотропной среды:

$$\sigma_{ij} = 2G\varepsilon_{ij}, \quad \sigma_{ii} = 2G(\varepsilon_{ii} + \frac{\nu}{1-2\nu}\varepsilon_{ll}), \tag{2.38}$$

где $\varepsilon_{ll} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$ – дилатация (относительное изменение объема), ν – коэффициент Пуассона.

Сначала исследуем качественно возможный вид решения (симметрию поля и структуру тензора деформаций) для простейшего случая бесконечной прямолинейной дислокации в неограниченной однородной изотропной упругой среде. На рис. 2.41 представлена схема обозначения компонент напряжения в декартовых (*а*) и цилиндрических (*б*) координатах.



а *б*

Рис. 2.41. Определение компонент напряжения в декартовых (*а*) и цилиндрических (*б*) координатах

Упругие напряжения вокруг винтовой дислокации можно представить, если рассмотреть деформацию цилиндрического кольца изотропного материала.

Здесь мы по известным причинам исключаем из рассмотрения ядро дислокации (r_0 – радиус ядра). Рассмотрим винтовую дислокацию *AB* в кристалле (см. рис. 2.25) и сопоставим ее с деформированным цилиндрическим кольцом изотропного материала. Можно видеть, что искажения в обоих случаях подобны (рис. 2.42). В кольце сделан радиальный разрез, параллельный оси *z* (или дислокации в кристалле). Затем поверхности разреза жестко смещены по отношению друг к другу на расстояние *b*, равное величине вектора

Бюргерса в направлении z. В кольце $(r - r_0)$ образуется однородная деформация сдвига, причем смещение в любой точке будет параллельно дислокации. Из-за реальной симметрии этой конфигурации полное смещение b должно быть одинаковым на круговом пути вокруг дислокации, т.е. при любом r ($r_1 > r > r_0$).

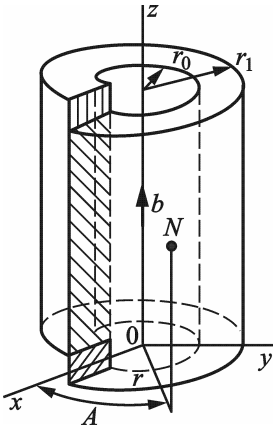


Рис. 2.42. Создание поля упругих искажений, характеризующих винтовую дислокацию

У винтовой дислокации с осью $\boldsymbol{l}$ вдоль оси z одна компонента вектора Бюргерса: $b_z = b$. Поскольку направления $\boldsymbol{b}$ и $\boldsymbol{t}$ совпадают, ось x можно направить произвольно – поле имеет симметрию цилиндра (ось дислокации – ось симметрии бесконечного порядка). Тогда при $b_x = b_y = 0$ смещения по x и y в любой точке поля $U_x = 0$, $U_y = 0$ (иначе по условию $\oint \mathrm{d}U_x = 0$ существовали бы точки, где $U_x > 0$ и $U_x < 0$, что нарушает симметрию).

Единственная компонента смещения, отличная от ноля, U_z. Винтовая дислокация характеризуется симметрией переноса относительно оси z, т.е. $\dfrac{\partial U_i}{\partial z} = 0$ и $\varepsilon_{zz} = 0$. Из условия $U_x = 0$, $U_y = 0$ и $\varepsilon_{ij}(r) = \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial U_i}{\partial x_j} + \dfrac{\partial U_j}{\partial x_i}\right)$ следует $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0$.

В любой точке $\boldsymbol{r}$ тензор деформации поля винтовой дислокации имеет вид:

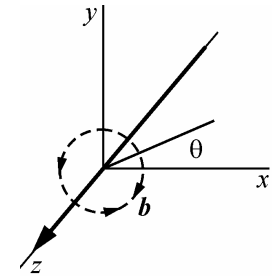


Рис. 2.43. Контур Бюргерса для винтовой дислокации

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \varepsilon_{xz} \\ 0 & 0 & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & 0 \end{pmatrix}. \qquad (2.39)$$

Поле деформации винтовой дислокации находится непосредственно из определения $\oint \mathrm{d}U = b$ в цилиндрических координатах (рис. 2.43).

Рассмотрим смещение U_z на окружности r = const. В силу симметрии задачи его изменение $\frac{\partial U_z}{\partial \theta} = 0$ не должно зависеть от выбора начала отсчета θ. Значит $U_z(\theta) \sim \theta$, а из условия $\oint \mathrm{d}U_z = b$ следует, что $U_z = \frac{b}{2\pi}\theta$. Поскольку $\theta = \operatorname{arctg}\frac{y}{x}$, в прямоугольных координатах в результате дифференцирования U_z из формулы

$$\varepsilon_{ij}(r) = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i}\right)$$

получим:

$$\left.\begin{aligned}
\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} &= \left(\frac{b}{4\pi}\right)\left[\frac{x}{(x^2+y^2)}\right], \\
\varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx} &= -\left(\frac{b}{4\pi}\right)\left[\frac{y}{(x^2+y^2)}\right], \\
\tau_{ij} &= 2G\,\varepsilon_{ij}, \\
\tau_{yz} = \tau_{zy} &= \left(\frac{Gb}{2\pi}\right)\left[\frac{x}{(x^2+y^2)}\right], \\
\tau_{xz} = \tau_{zx} &= -\left(\frac{Gb}{2\pi}\right)\left[\frac{y}{(x^2+y^2)}\right].
\end{aligned}\right\} \qquad (2.40)$$

Еще проще вид σ_{ij} в цилиндрических координатах. Поскольку выбор направления $\boldsymbol{r}$ безразличен, положим $r = x$, $y = 0$. Тогда из выражения следует, что

$$\tau_{rz} = \tau_{zr} = 0,\ \tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = Gb/2\pi r, \qquad (2.41)$$

т.е. существует всего одна пара ненулевых компонент касательных напряжений $\tau_{\theta z}$.

В любой системе координат любые компоненты поля напряжений – линейные функции от напряжений. Поэтому с удалением от оси дислокации все напряжения монотонно убывают как $1/r$.

Поле напряжений краевой дислокации более сложно, чем у винтовой, но его можно представить также с помощью упругого кольца (рис. 2.44).

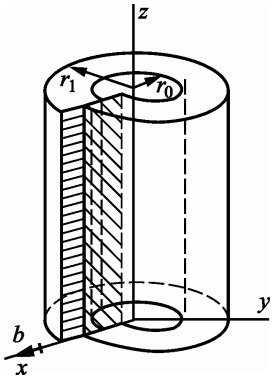


Рис. 2.44. Создание поля упругих искажений, характеризующих краевую дислокацию

Для краевой дислокации с осью z и вектором Бюргерса по оси x $b_y = b_z = 0$; $\oint \mathrm{d}\boldsymbol{U}_x = \boldsymbol{b}$. Смещение по оси z $U_z = 0$ (иначе U_z зависело бы от выбора положительного направления оси z, которое нельзя обусловить направлением $\boldsymbol{b}$). Вместе с условием $\dfrac{\partial U_i}{\partial z} = 0$ это дает для поля краевой дислокации:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \qquad (2.42)$$

Тензор напряжений σ_{ij} получается из тензора деформаций с помощью закона Гука. Его единственное отличие от ε_{ij} по структуре заключается в том, что $\sigma_z \neq 0$ (поскольку $\varepsilon_{ll} \neq 0$, пуассоново поперечное сжатие запрещено, растяжение по осям x и y вызывает напряжения по оси z:

$$\sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \neq 0.$$

Компоненты напряжения, определенные в теории упругости, в полярных координатах будут следующие:

$$\left.\begin{aligned} \sigma_r = \sigma_\theta &= -D\frac{\sin\theta}{r}, \\ \tau_{\theta r} = \tau_{r\theta} &= D\frac{\cos\theta}{r}, \\ \sigma_z &= \nu(\sigma_r + \sigma_\theta), \\ \tau_{rz} = \tau_{zr} &= \tau_{z\theta} = \tau_{\theta z} = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (2.43)$$

Здесь

$$D = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)},$$

где G – модуль сдвига.

В прямоугольных координатах компоненты напряжений будут иметь вид:

$$\left.\begin{aligned}
\sigma_{xx} &= -Dy\frac{(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2},\\
\sigma_{yy} &= Dy\frac{(x_2-y^2)}{(x^2+y^2)^2},\\
\tau_{xy} = \tau_{yx} &= Dx\frac{(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2},\\
\sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx}+\sigma_{yy}),\\
\tau_{xz} = \tau_{zx} &= \tau_{yz} = \tau_{zy}.
\end{aligned}\right\} \qquad (2.44)$$

Итак, тензоры напряжений для винтовой и краевой дислокаций будут иметь, соответственно, следующий вид:

$$\sigma^{\text{в}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \tau_{xz} \\ 0 & 0 & \tau_{ez} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & 0 \end{bmatrix} \quad \text{и} \quad \sigma^{\text{кр}} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix}. \qquad (2.45)$$

Сравнение вида тензоров указывает на важные качественные различия поля краевой и винтовой дислокаций. Во-первых, только в поле краевой дислокации деформация плоская (нет деформации по оси *z*). Во-вторых, первые инварианты тензора деформации $\varepsilon_{ll} = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$ и напряжения σ_{ll} для винтовой дислокации всюду равны нулю (для краевой не равны). В поле винтовой дислокации нигде нет гидростатического давления ($p = \frac{\sigma_{ll}}{3} = 0$). У краевой дислокации оно есть. Отсюда, в частности, следуют коренные различия во взаимодействиях винтовой и краевой дислокаций с точечными дефектами.

В бесконечной среде поле напряжений дислокации убывает как $1/r$, не достигая нуля ни на каком расстоянии от оси дислокации. Поэтому в ограниченном объеме со свободной поверхностью *S* поле напряжений должно быть другое. Чтобы его найти, надо вычислить напряжения $\sigma_{ij}(S)$ на поверхности *S* (как для бесконечной среды) и приложить к поверхности напряжения $\sigma_{ij}(S)$, противоположные им по знаку, чтобы уничтожить силы на поверхности. Результат, вообще говоря, будет сложным образом зависеть от формы

кристалла. Поле сил, распределенных на поверхности тела, не нарастает вглубь тела, а поле дислокации нарастает как r^{-1}. Поправка существенна лишь там, где до поверхности ближе, чем до оси дислокации, и в большинстве задач пользуются выражением для поля в бесконечной среде. Также малы поправки и когда оси дислокации выходят на поверхность.

Условия на поверхности важны, когда дислокация движется к поверхности (или от нее). Для дислокации в полупространстве ясно, что энергия всего поля убывает с приближением ее к поверхности (чем ближе граница к оси дислокации, тем большая часть поля заменена пустотой). Следовательно, дислокация притягивается к свободной поверхности. Силу притяжения вычисляют, как в электростатике, как «силу изображения» от фиктивной «дислокации зеркального отражения» в бесконечной среде.

Все выражения для поля дислокации имеют вид $\sigma \sim 1/r$. Они явно неприемлемы вблизи оси дислокаций, поскольку предсказывают $\sigma \to \infty$ при $r \to 0$. Во-первых, деформации $e \sim \dfrac{b}{4\pi r}$ найдены в приближении линейной упругости, которое верно лишь при малых деформациях ($e \le 0{,}05$), т.е. при $\dfrac{r}{b} \ge 3$. Поэтому, кроме упругого поля, следует отдельно рассматривать ядро дислокации – область около оси радиусом $r_0 \sim (2-3)b$, где линейная теория упругости неприменима. Во-вторых, в ядре не применимо и само приближение упругой среды: размеры ядра соизмеримы с межатомными расстояниями b. Надо исследовать парные взаимодействия, «сшив» поле смещений по периметру ядра $\boldsymbol{U}(\boldsymbol{r})$ с известным упругим полем $\boldsymbol{U}(\boldsymbol{r})$ вне ядра, чтобы найти энергию ядра и напряжение $\tau_п$ – силу Пайерлса, достаточную для смещения оси ядра на период $\boldsymbol{b}$ (условие старта прямолинейной дислокации при температуре $T = 0$).

Энергия дислокации. Так как вокруг дислокации существует поле напряжений, следует предположить, что с дислокацией связана энергия искажения. Она равна работе, выполненной при образовании дислокации. Общую энергию искажений можно разделить на две части – упругую энергию и энергию ядра дислокации, т.е.

$$E = E_{\text{упр}} + E_{\text{яд}}.$$

Упругую энергию искажений можно подсчитать, взяв значения компонент напряжения из выражения, $\tau\theta_z = \tau_z\theta = \dfrac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \dfrac{\cos\theta}{r}$ для краевой дислокации (2.49) и $\tau\theta_z = \tau_z\theta = \dfrac{Gb}{2\pi r}$ для винтовой дислокации (2.41).

Для винтовой дислокации работа, выполненная при перемещениях граней кристалла единичной длины на расстояние b в направлении скольжения друг относительно друга будет равна (см. рис. 2.42):

$$E_{\text{упр}} = \int_{r_0}^{r_1} \frac{\tau}{2} \mathrm{d}Sb = \int_{r_0}^{r_1} \frac{1}{2} \tau_{\theta z} b \mathrm{d}r = \frac{1}{2} \int_{r_0}^{r_1} \frac{Gb^2}{2\pi r} \mathrm{d}r = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right), \qquad (2.46)$$

где r_1 – внешний диаметр кристалла.

В период сдвига напряжение линейно возрастает от 0 до t. Поэтому надо брать среднюю за весь период сдвига величину напряжения, равную $1/2\,\tau$. Произведение этого напряжения на площадь, по которой происходит сдвиг, дает нам силу сдвига, а произведение силы сдвига на величину смещения дает искомую работу сдвига. Но касательные напряжения на разном расстоянии от оси дислокации различны (они убывают с увеличением этого расстояния). Поэтому приходится брать интеграл касательных напряжений по всей площади сдвига. При числовой оценке $E_{\text{упр}}$ необходимо учитывать, что в реальных кристаллах дислокации располагаются различным образом, так что их поля напряжений местами усиливаются, местами компенсируются. Можно считать, что в среднем расстояние r_1, на котором поле данной дислокации компенсировано полями соседних, порядка среднего расстояния между ними $r_1 \approx \rho^{-1/2}$ (ρ – плотность дислокаций).

Для краевой дислокации

$$E_{\text{упр}} = \frac{1}{2} \int_{r_0}^{r_1} \tau_{r\theta} b \mathrm{d}r = \frac{1}{2} \int_{r_0}^{r_1} \tau_{r\theta} b \mathrm{d}r = \frac{1}{2} \int_{r_0}^{r_1} \frac{Gb^2 \cos\theta}{2\pi(1-\nu)} \frac{\mathrm{d}r}{r}$$

(см. рис. 2.44). Если разрез сделан вдоль плоскости скольжения $\cos\theta = 1$, то

$$E_{\text{упр}} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln(\frac{r_1}{r_0}). \qquad (2.47)$$

Таким образом, упругая энергия краевой дислокации больше, чем у винтовой в $\frac{1}{(1-\nu)}$ раз ($\nu \approx 0{,}25$). Если взять r = 1 см, $r_0 = 10^{-7}$ см, $G = 4 \cdot 10$ дин·см$^{-2}$, b – $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ см, получим значение упругой энергии искажений для краевой дислокации около $5 \cdot 10^{-4}$ эрг·см$^{-2}$ или около 8 эВ на каждую атомную плоскость, пронизываемую дислокацией.

Оценки энергии ядра дислокации являются очень приближенными. Они позволяют предположить, что энергия ядра дислокации составляет величину порядка 0,5–1,5 эВ на каждую атомную плоскость, пронизываемую дислокацией, т.е. это всего лишь небольшая доля упругой энергии. Как уже отмечалось, большинство дислокаций имеют смешанный краевой и винтовой характер. При подсчете энергии таких дислокаций их можно рассматривать как сумму этих двух дислокаций. Вектор $\boldsymbol{b}$ смешанной дислокации можно разложить на вектор Бюргерса краевой дислокации $\boldsymbol{b}_1$ и винтовой дислокации $\boldsymbol{b}_2$. Если θ – угол между вектором Бюргерса смешанной дислокации и линией дислокации, то векторы Бюргерса этих дислокаций будут иметь компоненты $b_1 = b\sin\theta$, $b_2 = b\cos\theta$. Тогда общая энергия будет представлять сумму собственных энергий краевой и винтовой дислокаций:

$$E_{\text{упр}} = (\frac{Gb^2 \sin^2\theta}{4\pi(1-\nu)} + \frac{Gb^2\cos^2\theta}{4\pi}) \ln(\frac{r_1}{r_0}) =$$

$$= \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln(\frac{r_1}{r_0})(1 - \nu\cos^2\theta). \qquad (2.48)$$

Эта величина является промежуточным значением между энергиями краевой и винтовой дислокаций. По виду выражений для энергии краевой, винтовой и смешанной дислокаций можно заключить, что величина энергии на единицу длины относительно не чувствительна к характеру дислокации. Взяв реальные величины r_1 и r_0 , все уравнения можно записать в виде

$$E_{\text{упр}} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right)(1-\nu\cos^2\theta) = \alpha G b^2, \qquad (2.49)$$

где $\alpha = 0{,}5–1{,}0$.

Таким образом, можно сделать следующие выводы: энергия дислокации пропорциональна квадрату величины вектора Бюргерса; энергия дислокации пропорциональна ее длине. По порядку величины энергии различных дислокаций совпадают.

Энергия дислокации даже длиной в одну атомную плоскость (т.е. $L = b$) велика:

$$E_{\text{Д}} = \frac{1}{2} G b^2 L = \frac{1}{2} G b^3. \qquad (2.50)$$

При $G = 30$ ГПа и $b = 3\cdot10^{-8}$ см она составит $E_{\text{Д}} \approx 2{,}5$ эВ.

Как известно, термодинамическому равновесию отвечает концентрация дефектов $N = N_0 \exp\left(-\frac{E}{\mathrm{k}T}\right)$, где E – энергия зарождения дефекта, а N_0 – число мест, где он может зародиться. Вычислим, например, термически равновесную концентрацию дислокационных петель с радиусом $3b$ при комнатной температуре ($\mathrm{k}T = 2{,}5\cdot10^{-2}$ эВ):

$$E_{\text{Д}} = \frac{1}{2} G b^3 \frac{2\pi R}{b} = 56{,}5 \text{ эВ}.$$

Если $N_0 = 10^{22}$ см^3 (не может быть больше, чем число атомов), то

$$N = 10^{22} \exp\left(-\frac{56{,}5}{2{,}5\cdot10^{-2}}\right) \approx 10^{-960} \text{ см}^3,$$

т.е. одна термическая равновесная петля на куб материала ребром больше размера видимой Вселенной. Таким образом, дислокации ни при каких условиях испытаний не могут быть термически равновесными дефектами, они являются следствием предшествовавших силовых воздействий на материал.

Термическому равновесию отвечает плотность дислокаций, равная нулю, но вследствие высоких энергетических барьеров полное термодинамическое равновесие оказывается обычно недостижимым, в результате чего ни при каких отжигах плотность дислокаций не уменьшается до нуля.

Силы, действующие на дислокацию. Движение дислокации вызывает пластическую деформацию кристалла, т.е. дислокация совершает работу. Учитывая это, будем оперировать представлением о действии некоторой силы на линию дислокации как на самостоятельный физический объект. Фактически же дислокация не частица, не тело, а особая конфигурация в расположении атомов. Следовательно, речь идет о силе, действующей на эту конфигурацию. Такую силу не следует смешивать с силами, действующими на атомы.

При рассмотрении атомного механизма перемещения правовинтовой дислокации мы видели, что в области ядра дислокации атомы смещаются вниз и вверх в направлении действующих на них сил, а сама конфигурация, называемая винтовой дислокацией, перемещается вправо перпендикулярно этому направлению. В рассматриваемом случае можно говорить о силе, действующей на дислокацию и направленной перпендикулярно приложенным касательным напряжениям.

Введение понятия силы, действующей на линию дислокации, – это всего лишь способ описания тенденции дислокационной конфигурации к движению через кристалл. Не существует физической силы, действующей на дислокацию, в том смысле, как, например, сила, которая перемещает стержень. Определение силы, действующей на дислокацию, может быть дано следующим образом: *действующие на дислокацию силы являются виртуальными силами, представляющими изменение свободной энергии системы при движении дислокации*.

В общем случае на дислокацию действуют силы разного происхождения: внешние силы, приложенные к поверхности кристалла; внутренние силы от действия поля напряжений вокруг соседних дислокаций, инородных атомов и других несовершенств.

Сначала определим работу, которая совершается внешними силами на сдвиг одной части кристалла относительно другой на величину $\boldsymbol{b}$. Затем предположим, что эта же работа совершается в результате пробега дислокации с одной части кристалла на другой. Приравняв полученные выражения, определим силу, действующую на дислокацию.

Запишем силу, действующую на единицу площади отрицательной стороны нашей поверхности: $-F_i = \sigma_{ij} n_j$. В векторной форме $\boldsymbol{F} = \sigma \boldsymbol{n}$ (σ – тензор напряжения, а $\boldsymbol{n}$ – единичный вектор нормали к этой поверхности) (рис. 2.45). Знак определяется, как мы уже видели, векторным произведением $\boldsymbol{t}\times\boldsymbol{d} = \boldsymbol{n}$.

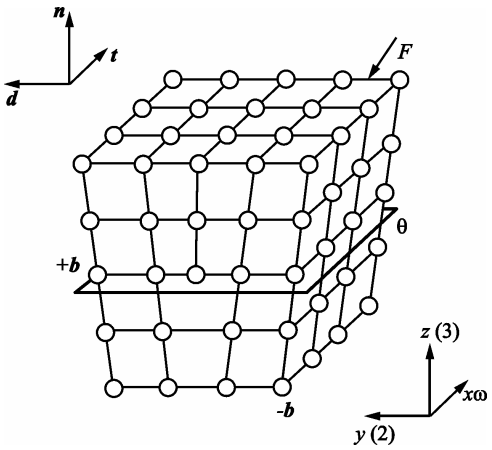


Рис. 2.45. К определению силы, действующей на дислокацию: $\boldsymbol{F}$ – сила; $\boldsymbol{b}$ – вектор Бюргерса; $\boldsymbol{t}$ – единичный вектор линии дислокации; $\boldsymbol{d}$ – единичный вектор в направлении движения дислокаций; $\boldsymbol{n}$ – нормаль к плоскости движения дислокации

При движении дислокации поверхность, ограничивающая отрицательную сторону сечения, смещается на $-\boldsymbol{b}$, если противоположная сторона сечений остается в покое, так что работа, совершаемая в кристалле, оказывается равной $A = -(\sigma\boldsymbol{n})\boldsymbol{b}$. Так как σ – симметричный тензор, это равенство можно записать $A = -(\sigma\boldsymbol{b})\,\boldsymbol{n}$. Уменьшение энергии кристалла за счет движения дислокации будет равно этой же величине, но с обратным знаком, т.е. $A' = (\sigma\boldsymbol{b})(\boldsymbol{t}\times\boldsymbol{d})$ или, если воспользоваться теоремой о смешанном векторно-скалярном произведении векторов, можно записать $A' = (\sigma\boldsymbol{b})\boldsymbol{t}\times\boldsymbol{d}$.

Запишем теперь работу, которая совершается в кристалле, когда дислокация единичной длины перемещается на единичное расстояние $-A' = \boldsymbol{fd}$. Отсюда получаем силу $\boldsymbol{f}$, действующую на единицу длины дислокации

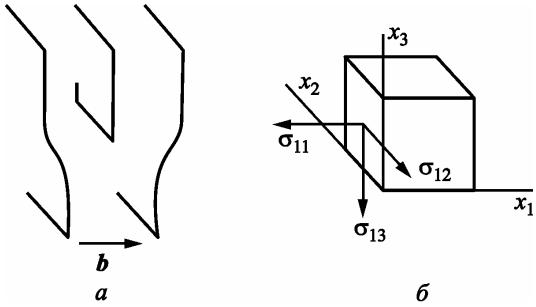
$$\boldsymbol{f} = (\sigma\boldsymbol{b})\times\boldsymbol{t}. \qquad (2.51)$$

Эта формула называется *формулой Пича–Келлера* для перемещения нижней части. Если смещается верхняя часть, то $\boldsymbol{f} = \boldsymbol{t}\times(\sigma\boldsymbol{b})$ в силу того, что $\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B} = \boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{A}$.

В качестве примера применения этой формулы (2.51) рассмотрим краевую дислокацию, находящуюся в кристалле, на который действует напряжение (рис. 2.46). Допустим, что дислокация направлена вдоль оси x_2, и ее вектор Бюргерса направлен вдоль оси x_1 – $\boldsymbol{b}(b00)$. Тогда сила, действующая на дислокацию,

$$\boldsymbol{f} = \boldsymbol{t} \times (\sigma \boldsymbol{b}) = b\sigma_{31}\boldsymbol{i} - b\sigma_{11}\boldsymbol{k} ,$$

где $\boldsymbol{i}$ и $\boldsymbol{k}$ – единичные векторы по осям x_1 и x_3, соответственно.



а *б*

Рис. 2.46. Геометрическое изображение заданного напряженного состояния кристалла

Компонента силы, обусловленная напряжением σ_{12}, параллельна $\boldsymbol{t}$ и поэтому не вносит вклада в произведение $\boldsymbol{t}\times(\sigma\boldsymbol{b})$. Компонента σ_{31} создает усилие в направлении $\boldsymbol{b}$ и компонента силы, действующей на дислокацию, направленная вниз (по оси x_3), – $\sigma_{11}\boldsymbol{b}$. Если σ_{11} – сжимающее напряжение, то сила $\sigma_{11}\boldsymbol{b}$ направлена вверх. Тем самым подтверждается интуитивное представление о том, что сжимающее напряжение стремится выдавить экстраплоскость из кристалла, а растягивающее напряжение втягивает ее в кристалл.

Компонента силы, нормальная к плоскости скольжения, называется силой переползания. Сила, вызывающая скольжение, действует в плоскости скольжения; в этом случае она задается компонентой σ_{31}. Величина этой силы на единицу длины дислокации равна $\sigma_{31}b$, а направлена она вдоль оси x_1. Иногда бывает важно знать только силу, создающую скольжение, т.е. компоненту действующей силы по плоскости скольжения. Следовательно, для любой дислокации эта компонента просто в b раз больше компоненты напряжения, действующего в плоскости скольжения в направлении скольжения.

Когда краевая дислокация переползает под действием какого-либо напряжения, образуется или пустота, или скопление избыточного материала. Интуитивно ясно, что переползание прекратится, если избыточный материал накапливается или если пора не заполняется. Это приводит к представлению о действии на дислокацию «химической» силы, обусловленной, например, отсутствием атомов в некоторых узлах решетки вблизи дислокации.

Находящийся в равновесии кристалл содержит некоторое количество узлов решетки, не занятых атомами – вакансий. Чтобы определить химическую силу, найдем сначала равновесную концентрацию вакансий в присутствии краевой дислокации, находящейся под напряжением. Если концентрация вакансий достигла равновесного значения, то у дислокации не будет тенденции к генерированию и поглощению вакансий путем переползания, поэтому можно считать, что химическая сила равна и противоположна по величине той силе, которая создается напряжением.

Предположим, что когда вакансия создается путем добавления атома из решетки к краю экстраплоскости краевой дислокации, отрезок $\alpha\beta$ дислокации переползает на βb (α и β – константы порядка единицы, зависящие от структуры кристалла). Тогда если рождается вакансия, напряжение, действующее с силой переползания f на единицу длины дислокации, совершает работу, равную $A = f\alpha\beta b^2$ (здесь не учитывается изменение объема из-за ухода атомов). Следовательно, равновесная концентрация вакансий растет от ее значения C_0 в отсутствие силы переползания до величины $C = C_0 \exp(f\alpha\beta b^2/\mathrm{k}T)$.

Химическую силу, равную и противоположную f, создаваемую концентрацией вакансий, определяем как

$$-f = -\left(\frac{\mathrm{k}T}{\alpha\beta b^2}\right)\ln\left(\frac{C}{C_0}\right). \qquad (2.52)$$

В отсутствие напряжения концентрация C, не равная C_0, создает химическую силу, которая не уравновешивается силой, создаваемой напряжением. В этом случае дислокация (см. рис. 2.47) будет переползать вверх, если $C/C_0 > 1$, т.е.имеет место пересыщение вакансиями.

Интересно сравнить величину «химического напряжения» f/b с величиной типичного механического напряжения. Подставляя $\alpha = \beta = 1$, $Gb^3 \sim 5$ эВ, где G – модуль сдвига, $kT = 1/40$ эВ при комнатной температуре, получаем

$$\frac{f}{b} \approx \left(\frac{G}{200}\right) \ln\left(\frac{C}{C_0}\right). \qquad (2.53)$$

Немногие кристаллы способны выдержать напряжение больше, чем $G/200$, поэтому совсем незначительные пересыщения, даже те, что создаются закалкой от температур, близких к температуре плавления, могут вызвать рост небольших призматических петель. Это наблюдалось, например, в алюминии.

Силы взаимодействия между дислокациями. Начнем с простого качественного рассмотрения. Возьмем две параллельные краевые дислокации с вектором Бюргерса $\boldsymbol{b}$, лежащие в одной и той же плоскости скольжения. Они могут иметь как одинаковые знаки, так и разные. Когда дислокации находятся на большом расстоянии друг от друга, их общая упругая энергия в обоих случаях будет равна $-2\dfrac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\dfrac{r_1}{r_0}\right)$, если предположить, что дислокации имеют единичную длину.

Когда дислокации одного знака сливаются, их можно рассматривать в некотором приближении как единичную дислокацию с вектором $2\boldsymbol{b}$, следовательно, упругая энергия будет равна $E_{\text{упр}} = \dfrac{G(2b)^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\dfrac{r_1}{r_0}\right)$, что вдвое больше энергии дислокаций, разделенных большим расстоянием.

В этом случае дислокации будут отталкиваться.. При взаимодействии дислокаций разных знаков их эффективный вектор Бюргерса будет равен нулю, соответственно, будет равна нулю и энергия упругого поля. Таким образом, дислокации разного знака будут притягиваться, взаимно уничтожая друг друга. Если две дислокации лежат в плоскостях скольжения, разделенных несколькими атомными расстояниями, то дислокации не могут полностью уничтожить друг друга. В этом случае образуется ряд вакансий или ме-

жузельных атомов. Величины сил, действующих между дислокациями, подсчитаны для нескольких простых случаев расположения дислокаций. При этом в основном используется метод определения работы, которую необходимо совершить при введении дислокации в кристалл, уже содержащий одну дислокацию.

Рассмотрим две параллельные краевые дислокации (рис. 2.47,*а*). Считая, что дислокацию 2 помещаем в поле напряжений дислокации 1, мы на основании выше изложенного можем записать компоненты силы, действующей на дислокацию 2: $f_x = \tau_{yx} b_2$ и $f_y = \sigma_x b_2$. Здесь b_2 – вектор Бюргерса дислокации 2, а τ_{yx} и σ_x – компоненты поля напряжения дислокации 1, которые равны

$$\tau_{yx} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \tag{2.54}$$

$$\sigma_x = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)} \tag{2.55}$$

(b_1 – вектор Бюргерса дислокации 1).

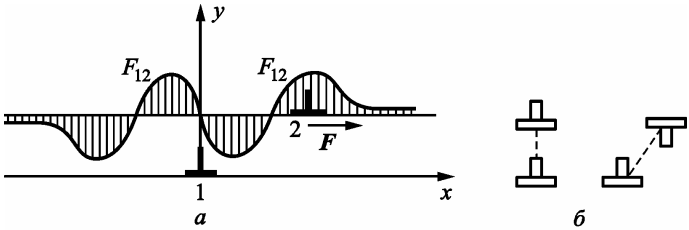


Рис. 2.47. Взаимодействие двух параллельных краевых дислокаций:
а – зависимость силы от расстояния *x* между ними; *б* – устойчивые положения одноименных и разноименных дислокаций

Так как краевая дислокация может перемещаться скольжением только в плоскости, содержащей линию дислокации и ее вектор Бюргерса, для определения поведения дислокаций наиболее важна компонента силы f_x. Величина f_x положительна при всех значениях $x > y$ для двух дислокаций одного знака, и дислокации будут отталкиваться. Для дислокаций разного знака f_x будет положительна при $x < y$, дислокации будут притягиваться при $x > y$ (см. рис. 2.47,*а*).

Если дислокации имеют одну плоскость скольжения ($y = 0$), то

$$f_x = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)x}. \qquad (2.56)$$

Сила взаимодействия между двумя краевыми дислокациями равна нулю при $x = 0$ и $x = y$. Легко видеть, что при $x = 0$ достигается стабильное равновесие в расположении одноименных краевых дислокаций, а при $x = y$ – нестабильное. Отсюда следует, что дислокации будут стремиться расположиться вертикально друг над другом, образуя стенку дислокации.

Рассмотрение сил, действующих между винтовыми параллельными дислокациями проще, так как поле напряжений винтовых дислокаций имеет осевую симметрию. Единственная компонента силы, действующая вдоль линии, соединяющей дислокации в плоскости $z = \text{const}$, будет равна $f_r = \tau\theta_z b$ или, подставляя значение τ_{θ_z} для винтовой дислокации (2.41) $\tau_{\theta_z} = \frac{Gb}{2\pi r}$, $-f_r = \frac{G}{2\pi r} b^2$. Эта сила определяет величину притяжения для дислокаций разного знака и величину отталкивания для дислокаций одного знака.

При определении взаимодействия дислокаций можно воспользоваться формулой Пича–Келлера, которая может быть записана как $\boldsymbol{f}_2 = \boldsymbol{t}_2 \times (\sigma_1 \boldsymbol{b}_2)$, где $\boldsymbol{f}_2$ – сила, действующая на дислокацию 2, $\boldsymbol{t}_2$ – единичный вектор в направлении дислокации 2; $\boldsymbol{b}_2$ – вектор Бюргерса дислокации 2; σ_1 – тензор напряжения, описывающий поле напряжения дислокации 1, в котором расположена дислокация 2.

Взаимодействие точечных дефектов с дислокациями. Все точечные дефекты, такие, как вакансии и межузельные атомы, создают искажения в окружающей решетке и поэтому должны взаимодействовать с дислокациями. Если точечный дефект диффундирует к дислокации или дислокация движется к дефекту, энергия искажения всей системы может понижаться, а дислокация затормозится.

Для того чтобы отделить дефект от дислокации или дислокацию от дефекта, для дальнейшего движения потребуется дополнительная работа, следовательно, кристалл упрочняется.

Простейший пример – осаждение на краевой дислокации инородных атомов. Гидростатические сжимающие напряжения во-

круг атомов уменьшаются, если их поместить в растянутую область под лишней полуплоскостью краевой дислокации. Атом будет притягиваться к растянутой области и отталкиваться сжатой областью. Это можно видеть из энергии взаимодействия дислокации с примесным (легирующим) атомом. Энергию взаимодействия можно определить из следующего. Рассмотрим примесный атом, имеющий радиус $R_{\text{п}} = R(1 + \varepsilon)$, помещенный на место атома с радиусом R в изотропном упругом материале.

Если $\varepsilon \neq 0$, это приведет к симметричному гидростатическому искажению окружающего материала. Энергия взаимодействия будет определяться работой по преодолению локального поля напряжения:

$$E_{\text{вз}} = p\Delta V,$$

где $p = -\frac{1}{3}(\sigma_x+\sigma_y+\sigma_z)$ – гидростатическое давление поля напряжений в данной точке; σ_x, σ_y, σ_z – нормальные компоненты напряжений; $\Delta V = 4\pi\varepsilon R^3$ – изменение объема при помещении инородного тела в матрицу (квадратами и кубами ε пренебрегаем, так как ε мало). Поэтому

$$E_{\text{вз}} = -\frac{4}{3}\pi\varepsilon R^3(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z).$$

Для случая атома, помещенного в точку с прямоугольными координатами (x, y, z) относительно краевой дислокации, лежащей параллельно оси z и имеющей вектор Бюргерса, параллельный оси x (рис. 2.48):

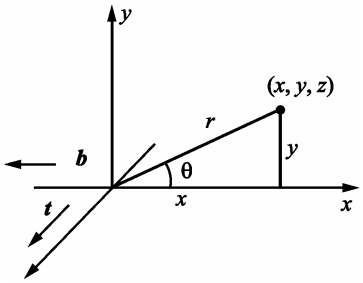


Рис. 2.48. К определению энергии взаимодействия дислокации с атомами примеси

$$\sigma_x = -Dy\frac{(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2};$$

$$\sigma_y = Dy\frac{(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2};$$

$$\sigma_z = \nu\left[-\frac{Dy(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)} + \frac{Dy(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}\right];$$

$$D = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}.$$

Тогда, подставляя σ_x, σ_y, σ_z, получим

$$E_{\text{вз}} = \frac{4(1+\nu)}{3(1-\nu)} \frac{Gb\varepsilon R^3 y}{(x^2+y^2)}, \tag{2.57}$$

или в полярных координатах

$$E_{\text{вз}} = \frac{4(1+\nu)}{3(1-\nu)} \frac{Gb\varepsilon R^3 \sin\theta}{r}, \tag{2.58}$$

так как

$$x^2 + y^2 = r^2, \ \sin\theta = \frac{y}{\sqrt{x^2+y^2}}.$$

$E_{\text{вз}}$ будет иметь максимальную положительную величину, когда растворенный атом помещен непосредственно выше плоскости скольжения ($\theta = \frac{1}{2}\pi$) и как можно ближе к центру дислокации, и максимальную отрицательную величину, когда растворенный атом находится непосредственно под лишней полуплоскостью ($\theta = \frac{3}{2}\pi$). Такое положение приводит к максимальному уменьшению напряжения.

Разница энергий атома в данном положении и атома, находящегося на расстоянии от дислокации, есть энергия связи дефекта с дислокацией.

В случае взаимодействия дефекта с краевой дислокацией простая модель, описанная выше, дает хорошее представление о физической сущности процесса и достаточно реальную величину энергии связи (~ 1 эВ). Но для чисто винтовой дислокации $E_{\text{вз}} = 0$, так как поле винтовой дислокации не имеет гидростатической компоненты. Если растворенный атом искажает решетку в разных направлениях неодинаково, то он может взаимодействовать не только с гидростатической, но и с тангенциальной составляющей поля напряжений. Такой атом должен притягиваться к винтовой дислокации.

Рассмотрим внедренные атомы C и N в ОЦК решетке Fe. Наиболее благоприятное положение внедренного атома в позиции типа [[½ ½ 0]], т.е. в центре грани куба, приведет к тетрагональным искажениям. Поэтому атом, помещенный в это положение, образует поле гидростатического и касательного напряжений, которое будет взаимодействовать с чисто краевыми и чисто винтовыми дислокациями. Для прямолинейной винтовой дислокации, лежащей вдоль <111> в ОЦК решетке, для упругого взаимодействия с атомами, расположенными в октаэдрических пустотах, получено выражение

$$U_{\text{вз}} = \frac{\sqrt{2}}{3\pi} GbR^3(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\frac{\cos\theta}{r},$$

где ε_1 – деформация вдоль оси z, ε_2 – деформация вдоль осей x и y. Для углерода в железе $\varepsilon_1 = 0{,}38$, $\varepsilon_2 = 0{,}26$ и $E_{\text{вз}} \sim 0{,}75$ эВ.

Смешанная дислокация притягивает к себе любые атомы, в том числе и атомы со сферической симметрией поля искажений, так как смешанная дислокация имеет краевую компоненту. Чем ближе к прямому угол между линией смешанной дислокацией и ее вектором Бюргерса, тем сильнее притяжение к ней атомов.

Гетерогенное распределение атомов примесей в объеме материала, вызванное их взаимодействием с дислокациями, называется *атмосферами*. Различают атмосферы Коттрела, Снука, Сузуки.

Атмосферы Коттрела. Наличие краевых дислокаций, как было показано выше, приводит к притяжению атомов примеси к краю экстраплоскости. Такое гетерогенное распределение инородных атомов у края экстраплоскости называется атмосферой Коттрела.

В условиях термодинамического равновесия при температуре T в точке, для которой характерна энергия связи E, концентрация примесных атомов около дислокации

$$C = C_0 e^{\frac{E}{kT}}, \qquad (2.59)$$

где C_0 – концентрация примеси в металле, k – константа Больцмана.

Отсюда следует, что линии равной энергии упругого взаимодействия краевой дислокации и примесного атома (рис. 2.49) одновременно являются изоконцентратами примеси в поле дислокации в

условиях равновесия. Чем дальше от дислокации, тем меньше концентрация притянутой к ней примеси. С повышением температуры атмосфера Коттрела *рассасывается*.

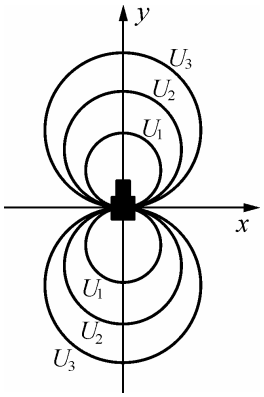


Рис. 2.49. Линии равной энергии упругого притяжения краевой дислокации и атома растворенного элемента ($U_1 > U_2 > U_3$)

При понижении температуры концентрация примеси около дислокации возрастает, и по достижении предела растворимости вблизи ядра дислокации могут образоваться дисперсные выделения второй фазы. Рассмотрим влияние температуры на концентрацию примесных атомов в атмосфере Коттрела в положениях, характеризующихся максимальной энергией связи дислокации и примесного атома ($E_{\max}$), например, под краем экстраплоскости для примеси внедрения или примеси замещения, у которой размер атомов больше, чем у основного металла. Согласно формуле (2.59)

$$C_{E_{\max}} = C_0 \exp\left(\frac{E_{\max}}{\mathrm{k}T}\right). \qquad (2.60)$$

Для сплава данного состава (C_0 и $E_{\max}$ неизменны) $C_{E_{\max}}$ зависит только от температуры. При понижении температуры $C_{E_{\max}}$ возрастает, наступает такой момент, когда все возможные положения с $E_{\max}$ для примесных атомов вдоль линии дислокации заняты (при условии, что для этого хватает общего количества примесных атомов в сплаве). Такую атмосферу Коттрела называют насыщенной или конденсированной. У нее $C_{E_{\max}} = 1$, в отличие от разбавленной атмосферы, у которой $C_{E_{\max}} < 1$. Подставив в формулу значения $C_{E_{\max}} = 1$, получим выражение для температуры $T_{\text{н}}$, ниже которой атмосфера Коттрела становиться насыщенной:

$$T_{\text{н}} = \frac{E_{\max}}{\mathrm{k}\ln\dfrac{1}{C_0}}. \qquad (2.61)$$

Энергия связи с дислокацией атомов внедрения значительно выше, чем атомов замещения, и поэтому при одинаковой общей концентрации C_0 в растворах внедрения $T_н$ выше, чем в растворах замещения. Иными словами, в растворах замещения при нагревании атмосфера Коттрела перестает быть насыщенной при более низкой температуре.

Чем больше плотность дислокации, тем больше требуется атомов примеси, чтобы образовать насыщенные атмосферы. Концентрация примесных атомов, расположенных в виде непрерывных одноатомных цепочек вдоль линий дислокаций, $C = \rho a^2$; где ρ – плотность дислокаций, a – межатомное расстояние. Если в отожженном металле плотность дислокаций порядка 10^8 см$^{-2}$, а в наклепанном 10^{11} см$^{-2}$, то $C \sim 10^{-6}$ и 10^{-3} ат. %. Следовательно, и в сильно наклепанном металле технической чистоты количество атомов примесей достаточно, чтобы они могли создать насыщенные атмосферы на всех дислокациях при температурах ниже $T_н$. Например, в железе примеси углерода и азота, растворенные по способу внедрения (E_{max} = 0,5 эВ), при комнатной температуре образуют насыщенные атмосферы.

Низкие значения E_{max} в растворах замещения с ГЦК решеткой могут компенсироваться высокой общей концентрацией раствора C_0, и в этом случае температура $T_н$ также может оказаться довольно высокой. Например, α-латунь содержит 1 ат.% Zn; при E_{max} = = 0,1 эВ – $T_н$ = 300 K, т.е. при комнатной температуре атмосферы вокруг дислокации насыщены атомами Zn.

Очевидно, что наличие любых атмосфер будет тормозить движение дислокаций. Величина напряжения, необходимого для отрыва дислокаций от атмосферы Коттрела, будет зависеть от насыщенности атмосферы. Рассмотрим отрыв краевой дислокации от блокирующих ее атомов примеси (рис. 2.50).

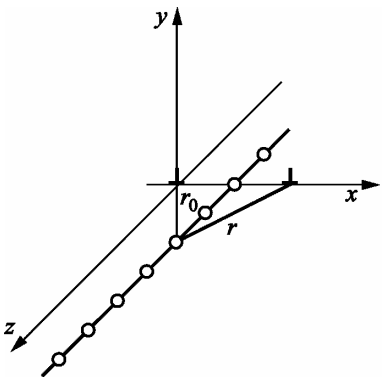


Рис. 2.50. К определению напряжения, необходимого для отрыва дислокации от атмосферы Коттрела

Как было показано выше, энергия взаимодействия дислокации и атомов примеси описывается выражением $E_{вз} = B\frac{\sin\theta}{r}$. Отсюда работу, которую необходимо затратить для перемещения дислокации в плоскости скольжения на расстояние x от атомов примеси, можно определить как $A = \frac{Br_0}{x^2 + r_0^2}$, так как $\sin\theta = \frac{r_0}{r}$, $r = \sqrt{x^2 + r_0^2}$.

Тогда сила, приходящаяся на одну атомную плоскость, пересекаемую дислокацией, необходимая для того, чтобы передвинуть дислокацию на расстояние x, равна

$$F_x = -\frac{\partial A}{\partial x} = \frac{2Br_0 x}{(x^2 + r_0^2)^2}.$$

Если продифференцировать это выражение и приравнять его нулю, то можно найти расстояние дислокаций до ряда примесных атомов в случае максимальной величины силы F_x. При этом получим, что $x = \frac{r_0}{\sqrt{3}}$, а соответствующая величина силы, приходящейся на одну атомную плоскость, будет

$$F_{max} = \frac{3\sqrt{3}}{8r_0^2}B. \qquad (2.62)$$

Атмосферы Снука. В ОЦК решетке железа при отсутствии напряжений атомы углерода и азота с одинаковой вероятностью заполняют октаэдрические пустоты вдоль трех различных кристаллографических осей (рис. 2.51). Приложенные внешние напряжения слегка увеличивают расстояние между двумя атомами железа вдоль одного из направлений, и тогда атомы внедрения располагаются преимущественно в этом направлении. Такой эффект упорядочения в расположении атомов (эффект Снука) должен наблюдаться и в поле напряжений вокруг краевой и винтовой дислокаций. Область упорядоченного расположения примесных атомов внедрения вокруг линии дислокации называют атмосферой Снука. Ее образование уменьшает свободную энергию кристалла. В отличие от несравненно более медленного образования атмосферы Коттрела, связанного с диффузией атомов на значительные

расстояния, упорядочение Снука быстро возникает при перескоках атомов из одних октаэдрических пустот в соседние октаэдрические пустоты.

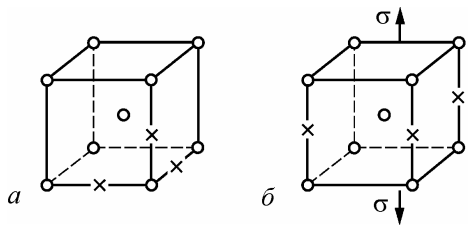


Рис. 2.51. Расположение атомов внедрения (×) в октаэдрических пустотах ОЦК структуры без напряжений (*а*) и при растягивающих напряжениях (*б*)

Атмосферы Сузуки. В ГЦК решетке дефект упаковки расщепленной дислокации является тонкой прослойкой с чередованием слоев, характерным для ГПУ решетки. Растворимость элемента в общем случае должна быть разной в ГЦК и ГПУ решетках. При достаточно высокой температуре атомы перераспределяются диффузионным путем между дефектом упаковки и ГЦК решеткой аналогично перераспределению элементов между двумя фазами. Поэтому такое перераспределение атомов было названо Сузуки химическим взаимодействием расщепленной дислокации с растворенными атомами. Примесные атомы или диффундируют в дефект упаковки, или уходят из него, при этом средняя концентрация в основном объеме с ГЦК решеткой остается практически постоянной. Измененную концентрацию примесных атомов или атомов легирующего элемента в дефекте упаковки растянутой дислокации называют атмосферой Сузуки.

Взаимодействие дислокаций с вакансиями и межузельными атомами. Поле напряжений краевой дислокации взаимодействует с полем упругих напряжений вакансии и межузельного атома. Межузельный атом притягивается к области гидростатического растяжения, а вакансия – к области гидростатического сжатия. Упругое взаимодействие вакансий с дислокациями слабее. Вакансии и межузельные атомы, притянувшись к дислокации, могут аннигилировать на порогах. Результат взаимодействия краевой дислокации с примесными атомами принципиально отличен от результата ее взаимодействия с вакансиями и межузельными атомами основного металла. Если последние могут аннигилировать, то примесные

атомы сохраняют свою индивидуальность, образуя атмосферы. Если скорость подхода вакансий и межузельных атомов к дислокации больше скорости исчезновения их на порогах, то эти дефекты могут образовать атмосферу вокруг линии дислокации типа коттрелловской примесной атмосферы.

Электрическое взаимодействие дислокации с атомами примеси. Энергия связи краевой дислокации с примесными атомами обусловлена не только упругим (коттрелловским) взаимодействием, но и электрическим взаимодействием и взаимодействием с неупругими искажениями в ядре дислокации.

Область разрежения вблизи края экстраплоскости из-за избытка электронов имеет слабый отрицательный заряд, а область сжатия – положительный. Краевая и смешанная дислокации являются слабым электрическим линейным диполем. Поэтому существует электрическое взаимодействие между дислокацией и примесными атомами, несущими заряд. Это взаимодействие было оценено количественно. В металлах электрическое взаимодействие дислокации с примесным атомом значительно слабее, чем упругое.

Вклад неупругого взаимодействия в ядре дислокации количественно не оценен. Ошибка в расчетах энергии взаимодействия, основанных на теории упругости, составляет 10%, если примесный атом удален на два межатомных расстояния от ядра, и 50%, если он удален на одно межатомное расстояние. Общее и весьма приближенное представление о величине энергии связи краевой дислокации с точечными дефектами разного вида дает табл. 2.6 (точечный дефект удален от дислокации на одно межатомное расстояние).

Таблица 2.6

Энергия связи точечных дефектов с краевой дислокацией

Точечный дефект	$E_{упр.}$ эВ	$E_{эл.}$ эВ
Межузельный атом	0,2-0,5	0,02
Атом замещения	0,05 – 0,1	0,02
Вакансия	0,02	0,02

Примесные атомы внедрения значительно сильнее притягиваются к дислокации, чем атомы замещения.

2.2.4. Образование дислокаций

Механизм образования дислокаций – один из наименее изученных вопросов теории несовершенств кристаллической решетки. До сих пор этот вопрос находится на стадии рабочих гипотез. Некоторые из них получили косвенные экспериментальные подтверждения и на сегодня кажутся весьма логичными. Другие гипотезы, ранее казавшиеся убедительными, теперь полностью или частично отвергнуты. У исследователей нет единой точки зрения по поводу механизма образования дислокаций. Ясно лишь, что дислокации могут образовываться разными способами.

Энергия дислокации длиной порядка параметра решетки составляет несколько электрон-вольт. Поэтому термическая активация не может помочь образованию дислокаций.

Сразу же после кристаллизации металлические моно- и поликристаллы содержат, как правило, большое число дислокаций. Следовательно, дислокации могут возникать непосредственно у фронта кристаллизации или же при охлаждении кристаллов после исчезновения жидкой фазы. Ниже кратко рассмотрено несколько возможных механизмов образования дислокаций.

На фронте кристаллизации легко себе представить образование винтовой дислокации. Когда кристалл, не содержащий дислокацию, растет путем присоединения атомов к ступеньке на первом слое, то этот слой, полностью достраиваясь, сам себя изживает (рис. 2.52,*а*).

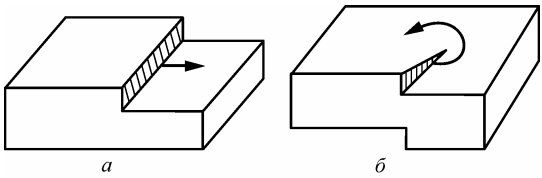


Рис. 2.52. Ступенька на поверхности совершенного кристалла (*а*) и кристалла с винтовой дислокацией (*б*)

Для образования нового атомного слоя требуется возникновение на гладкой поверхности кристалла «двумерного» зародыша, что является самым узким звеном процесса роста совершенного кристалла и требует больших пересыщений (переохлаждений).

Это звено отсутствует, если растет кристалл, содержащий винтовую дислокацию (рис. 2.52,*б*).

Присоединение атомов к ступеньке на его поверхности приводит к вращению ступеньки. Поскольку атомы укладываются на винтовую поверхность, то ступенька все время продолжает существовать, облегчая тем самым присоединение атомов к кристаллу и рост кристалла.

Кристалл, содержащий винтовую дислокацию, представляет собой атомную плоскость, закрученную по спирали. Как же возникает такое закручивание в первый момент роста, при образовании зародыша?

Известно, что, как правило, зарождение кристаллов не самопроизвольно. Кристаллы зарождаются (гетерогенно) на готовой подложке, которой служат стенки изложницы и мельчайшие твердые частицы, взвешенные в расплаве. На поверхность таких подложек выходят винтовые дислокации, т.е. здесь имеются готовые ступеньки, к которым и присоединяются атомы из кристаллизующегося расплава. Таким образом, винтовая дислокация из подложки как бы «прорастает» в образующийся кристалл.

Другая причина зарождения дислокаций в период кристаллизации – возникновение напряжений. Когда происходит ориентированное нарастание (эпитаксия) кристалла на подложку, то сопряжение двух решеток из-за имеющегося всегда небольшого их несоответствия вызывает упругие напряжения в подложке и эпитаксиальном слое. Когда толщина эпитаксиального слоя достигает некоторой критической величины, компенсация несоответствия решеток подложки и растущего кристалла становится энергетически выгодной не только в результате упругой деформации по всей поверхности сопряжения двух решеток, а частично за счет дислокаций, возникающих на этой поверхности (рис. 2.53). Такие дислокации называют структурными, эпитаксиальными или дислокациями несоответствия. Чем больше степень несоответствия двух решеток, тем выше плотность эпитаксиальных дислокаций. Повышение энергии из-за образования дислокаций компенсируется снижением энергии упругой деформации сопряженных решеток.

Из-за сегрегации примесей при кристаллизации образуются смежные слои разного состава с несколько различающимися межатомными расстояниями. Эта разница вызывает появление упругих напряжений. При определенной разнице в межатомных расстояниях соседних слоев энергетически выгодным может стать их сопряжение с участием структурных дислокаций на границе между соседними слоями.

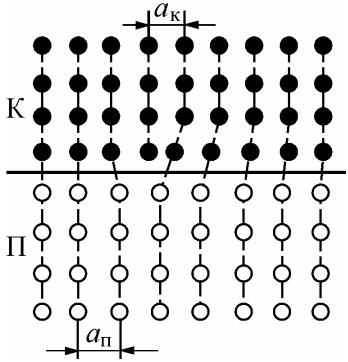


Рис. 2.53. Дислокация несоответствия на границе растущего кристалла К с подложкой П

Дислокации могут возникать во время кристаллизации с образованием ячеистой структуры, а также вследствие разных случайностей при росте кристаллов. Эти случайности приводят к образованию мозаичной структуры – кристалл состоит из субзерен (блоков), слегка взаимно разориентированных. Одна из возможных причин образования субзерен – изгиб очень «нежных» ветвей дендрита из-за конвекционных токов, градиента температур и действия других факторов. Когда слегка разориентированные ветви одного дендрита срастаются, на границе между ними возникают дислокации.

На рис. 2.54,*а* показан простейший случай срастания двух симметрично разориентированных частей одного кристалла (или разных кристаллов). Вертикальные атомные плоскости в месте срастания не доходят до низа кристалла. Вокруг края каждой такой плоскости находится краевая дислокация. На рис. 2.54,*б* поверхность срастания представляет собой стенку из положительных дислокаций.

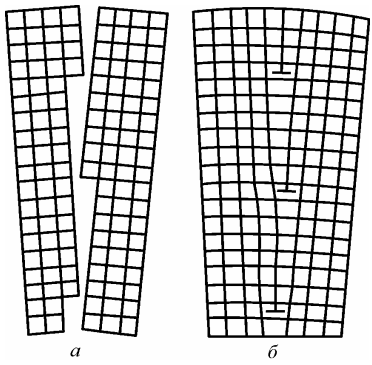


Рис. 2.54. Образование стенки дислокаций при срастании зерен во время кристаллизации

Дислокации могут также возникать в полностью затвердевшем металле в непосредственной близости от фронта кристаллизации и вдали

от него. Считается, что основным здесь является вакансионный механизм образования дислокаций. Равновесная концентрация вакансий резко уменьшается с понижением температуры от точки кристаллизации. При ускоренном охлаждении кристалл сильно пересыщается вакансиями. Избыточные вакансии конденсируются в дискообразные образования, параллельные плоскости плотнейшей упаковки. Диск может быть толщиной в один, два или три слоя вакансий. Когда диаметр вакансионного диска превышает некоторую критическую величину, то под действием сил межатомного притяжения его стороны сближаются, и в результате захлопывания диска образуется краевая дислокация.

Захлопывание дисков вакансий с образованием дислокационных петель происходит не только при ускоренном охлаждении по окончании кристаллизации, но, естественно, и при охлаждении после специального нагрева под закалку. При облучении металлов дислокационные петли возникают на границах плоских скоплений межузельных атомов и вакансий.

Дислокации зарождаются при концентрации напряжений в отдельных участках кристалла (около включений, трещин, границ двойников и др.) до величин порядка $G/30$. Например, при охлаждении металла из-за разного термического сжатия включения и кристалла около их поверхности раздела могут возникнуть упругие напряжения, достаточные для самопроизвольного зарождения дислокационных петель. При зарождении дислокационных петель и удаления их от включения происходит релаксация (разрядка) напряжений.

Увеличение плотности дислокаций на несколько порядков в результате холодной пластической деформации требует введения в теорию представлений о механизме образования дислокаций в процессе пластической деформации.

Размножение дислокаций при пластической деформации (источник Франка–Рида). Весьма остроумный и простой механизм размножения дислокаций в процессе пластической деформации был предложен Франком и Ридом (1950 г.). Источником дислокаций является дислокация, концы которой закреплены. На рис. 2.55 плоскость чертежа является плоскостью скольжения краевой дис-

локации AB. Приложенные однородные напряжения τ выгибают линию дислокации в дугу. Так как дислокация обладает некоторой энергией на единицу длины, она стремится уменьшить свою длину, иначе говоря, вдоль линии дислокации действует некое натяжение. Точно определить это линейное натяжение нелегко, поскольку упругая энергия содержится в ее поле напряжений. В рамках приближения линейное натяжение, определяемое как увеличение энергии на единицу длины линии дислокации, можно выразить $T = \alpha G b^2$.

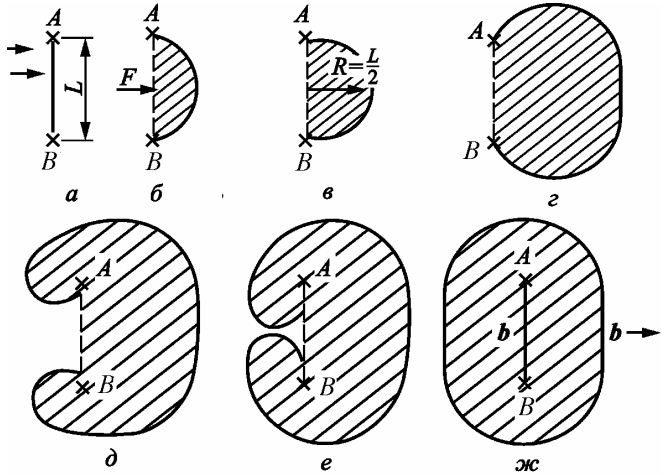


Рис. 2.55. Последовательные этапы работы дислокационного источника Франка–Рида: стартовое (*а*), промежуточные (*б–е*) и конечное (*ж*) состояния. Заштрихована площадь, заметаемая дислокацией при движении

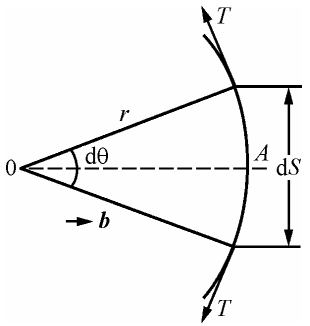


Рис. 2.56. Равновесная форма сегмента дислокации длиной dS при действии на кристалл касательных напряжений τ, параллельных вектору Бюргерса

Рассмотрим изогнутую дислокацию (рис. 2.56). Линейное натяжение дислокации будет вызывать силу, стремящуюся выпрямить

линию дислокации, и таким образом уменьшить ее общую энергию. Эта сила перпендикулярна к линии дислокации и направлена по радиусу к центру кривизны. Линия дислокации остается изогнутой только в том случае, если будут существовать скалывающее напряжение и соответствующая сила, которая действует на линию дислокации и направлена в противоположную сторону. Чтобы найти напряжение при данном радиусе кривизны, рассмотрим элементарную дугу дислокационной линии с вектором ***b***.

Центральный угол, соответствующий этой дуге, равен $d\theta = dS/r$. Сила вдоль радиуса OA, направленная наружу и возникающая при приложении напряжения, действующего на элементарный отрезок дислокации, равна $F = \tau b dS$. Сила противоположного знака, вызванная линейным натяжением T на концах элементарной дуги, равна $F = 2T\sin\frac{d\theta}{2}$. При малых величинах $d\theta$ она будет равна $Td\theta$. Равновесие наступит в том случае, если $Td\theta = \tau b dS$; $T = \frac{\tau b d\theta r}{d\theta}$, $\tau = \frac{T}{br}$ или, подставляя значение $T = \alpha Gb^2$, получим $\tau = \frac{\alpha Gb}{r}$. Это напряжение необходимо, чтобы изогнуть дислокацию до радиуса r.

По мере роста касательного напряжения дуга все больше выгибается и радиус ее уменьшается. Когда дуга становится полуокружностью, ее радиус $r = l/2$, где l – длина дислокации. Это минимальный радиус, и ему соответствует максимальное значение касательного напряжения $\tau_{кр} = 2\alpha GbL/l$. Принимая $\alpha = 0{,}5$, получим $\tau_{кр} = Gb/l$.

При любых значениях $\tau < \tau_{кр}$ дуга стабильна: определенному значению τ соответствует определенное значение r. Если дуга еще не выгнулась в полуокружность, то при уменьшении приложенного напряжения сила натяжения будет упруго выпрямлять дугу. Площадь, через которую продвигается дислокация, заштрихованная на рис. 2.55, является зоной, где сдвиг уже прошел. Направление приложенного напряжения остается все время неизменным, а сила $f = tb$, действующая на дислокацию, в каждой точке перпендикулярна линии дислокации, т.е. направлена по радиусу кривой.

Выгибание дуги от $r = \infty$ (прямая AB) до $r = r_{кр}$ (полуокружность) требует непрерывного повышения касательного напряжения от нуля до $\tau_{кр} = \dfrac{Gb}{l}$. При любом небольшом превышении $\tau_{кр}$ дальнейшее расширение петли дислокации приводит к увеличению радиуса дуги, и линия дислокации оказывается в нестабильном положении – при постоянном приложении напряжений дислокационная петля самопроизвольно расширяется, описывая все большую и большую площадь (см. рис. 2.55). Поэтому напряжение, требующееся для выгибания линии дислокации в полуокружность, называется критическим.

Расширяющаяся петля остается закрепленной в точках A и B и поэтому закручивается вокруг этих точек под действием силы $\tau\boldsymbol{b}$, все время перпендикулярной линии дислокации на всех ее участках. При таком закручивании обязательно наступает момент, когда две симметричные части дислокации соприкасаются. В месте соприкосновения встречаются винтовые дислокации разного знака. Они взаимно уничтожаются, в результате чего одна дислокация разделяется на две: замкнутую петлю и дислокацию, состоящую из двух дуг.

Дислокация, состоящая из двух дуг, выпрямляясь под действием приложенного напряжения и линейного натяжения, сокращает свою длину до AB, т.е. приходит в стартовое положение исходной дислокации. После этого, если продолжают действовать напряжения не меньше $\tau_{кр}$, новая дислокация уже рассмотренным путем дает новую дислокационную петлю и дислокацию AB и т.д.

Таким способом источник Франка–Рида может генерировать неограниченное число петель дислокаций в одной плоскости скольжения и создавать в этой плоскости значительный сдвиг.

Замкнутая дислокационная петля не связана с точками закрепления A и B. Под действием касательного напряжения она может неограниченно распространяться во все стороны и, если нет других препятствий, выйти на поверхность кристалла. Если зона плоскости, где работает источник, ограничена барьерами, задерживающими движение дислокаций (граница зерна, межфазная

граница и др.), то образуется дислокационная конфигурация – скопление дислокаций. Это группа одноименных дислокаций, скользящих в одной кристаллографической плоскости и остановленных у барьера.

Следует кратко остановиться на том, почему при напряжении, действующем в одном и том же направлении, дислокация изгибается таким образом. Это происходит в результате того, что исходная чисто краевая дислокация (см. рис. 2.55), изгибаясь, превращается в смешанную, содержащую также участки с краевой и винтовой ориентацией. Краевые, винтовые и смешанные участки дислокации, как было рассмотрено выше, перемещаются по определенному направлению по отношению к вектору Бюргерса ***b***, что и определяет такое движение дислокации при выгибании.

Производительность источника, изображенного на рис. 2.55, в принципе, не ограничена. Но поскольку петли не уходят за пределы зерна, их поля, в конце концов, создают напряжения на базе *AB* меньше критического: испустив дислокации, источник остановится. У границ зерна наблюдали серии в несколько десятков дислокаций, вышедших из одного источника. Источник может, испустив 10–20 дислокаций, «развалиться» (поле приводит в движение ветвь, служившую «опорой» в точке закрепления). Так или иначе, он прекращает работу под действием поля либо собственной серии дислокаций, либо дислокаций от других источников.

На замкнутой площадке критическое напряжение размножения от источника может определяться не его базой *AB*, а некоторым (меньшим) расстоянием от *A* или *B* до препятствия *C* (рис. 2.57,*а*), непреодолимого для дислокации. Поэтому, в частности, длина базы не может быть более 1/3 диаметра зерна *d* в плоскости скольжения. В однополюсном источнике дислокация с одной закрепленной точкой *A* вращается, «наматываясь» в спираль и порождая не связанные друг с другом полупетли, если дислокации где-то выходят на свободную поверхность кристалла (рис. 2.57,*б*). Такой источник может иметь большую базу (до *d* /2) и соответственно меньшее критическое напряжение, чем двухполюсный внутри зерна.

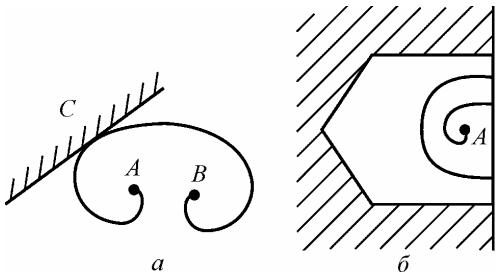


Рис. 2.57. Источники Франка–Рида: *а* – двухполюсный вблизи границы, *б* – однополюсный

Источник Франка–Рида может образоваться также при двойном поперечном скольжении. Допустим, что дислокация распространялась в некой кристаллографической плоскости и была остановлена каким-то препятствием. Тогда она переходит в другую плоскость скольжения, где нет препятствий. Такое двойное поперечное скольжение и показано на рис. 2.58

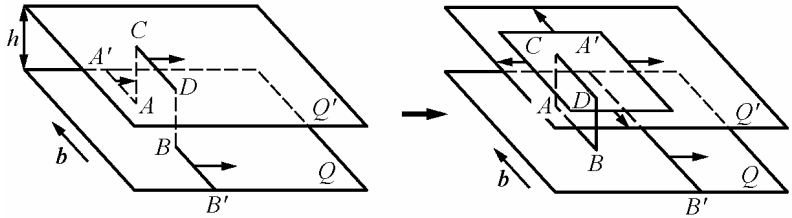


Рис. 2.58. Последовательные стадии размножения дислокаций по механизму двойного поперечного скольжения

Если в плоскости поперечного скольжения из-за низкого касательного напряжения оставшиеся здесь участки дислокации окажутся малоподвижными, то петля, легко распространяющаяся в плоскости скольжения, будет закреплена по концам и станет источником Франка–Рида.

Множественное поперечное скольжение, которое приводит к образованию дислокационной линии большой протяженности, переходящей из одной параллельной плоскости в другую, и к работе источников Франка–Рида в этих плоскостях, является весьма эффективным механизмом размножения дислокаций (рис. 2.59).

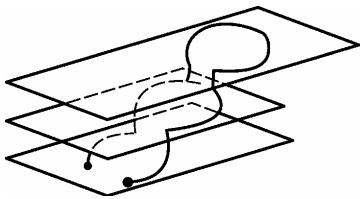


Рис. 2.59. Размножение дислокаций при множественном поперечном скольжении

2.2.5 Дислокационные структуры

Скопление дислокаций. Скопление дислокаций – это группа одноименных дислокаций, скользящих в одной кристаллографической плоскости и остановленных у барьера (рис. 2.60).

Энергия скопления на единицу длины ($E_{ск}$) может быть оценена следующим образом: на расстояниях от скопления R, больших его размера L, скопление ведет себя как супердислокация с вектором $\boldsymbol{B} = n\boldsymbol{b}$, где n – число дислокаций в скоплении. Это видно из физических соображений при $R >> L$. Тогда энергию скопления дислокаций мы можем оценить как $E_{ск} \sim \frac{D(nb)^2}{2}\ln\frac{R}{L}$. Энергия же n одиночных дислокаций: $E_{n} \sim \frac{Dnb^2}{2}\ln\frac{R_1}{L}$, где R_1 – радиус обрезания для полей напряжения отдельных дислокаций (как мы отмечали, он принимается равным, как правило, половине среднего расстояния между дислокациями). Здесь, конечно, нигде не учитывается энергия ядра дислокаций.

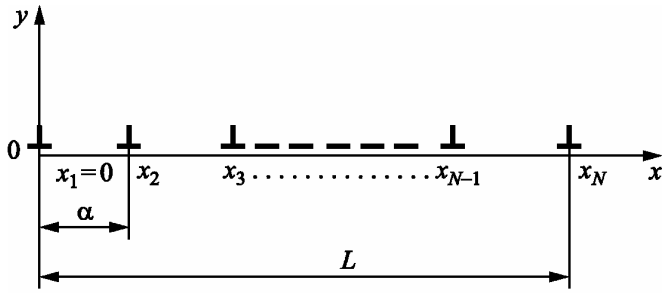


Рис. 2.60. Скопление дислокаций

Легко видеть, что энергия скопления дислокаций больше, чем энергия отдельных дислокаций, его составляющих. Поскольку всякая система стремится перейти в состояние с наименьшей энергией, то скопление дислокаций будет неустойчивой конфигурацией и будет стремиться распадаться на отдельные дислокации.

Следовательно, скопление не может образоваться за счет перегруппировок дислокаций, так как всякая перегруппировка приво-

дит к уменьшению энергии. Оно может быть только следствием испускания нескольких дислокаций каким-либо источником в одной плоскости скольжения. По самой своей природе скопление – неустойчивое образование, стремящееся распасться на отдельные дислокации или перейти в более устойчивую конфигурацию. На рис. 2.61 изображен переход скопления в иную дислокационную структуру в результате переползания дислокаций скопления в другие плоскости скольжения. Такое расположение дислокаций образует стенку дислокаций.

Переползание есть термоактивируемый процесс, требующий диффузии точечных дефектов. Следовательно, дислокационное скопление может существовать сравнительно долго только при низких температурах, когда процессы переползания идут очень медленно.

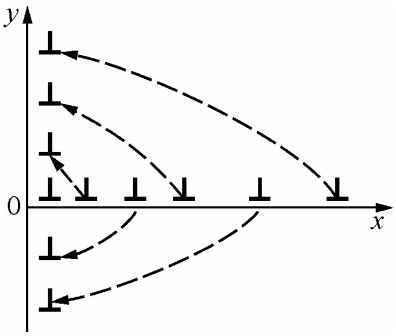


Рис. 2.61. Схема перестройки скопления дислокаций в стенку дислокаций

Скопление является очень мощным концентратором приложенных напряжений и играет поэтому большую роль в пластической деформации и разрушении. Рассмотрим заторможенное у плоской границы скопление из N краевых дислокаций и создаваемые им напряжения (см. рис. 2.60).

Пусть под действием приложенного напряжения и внутренних взаимодействий все дислокации скопления заняли равновесные положения: $x_1 = 0$, x_i , $x_N = L$. Если в плоскости скольжения действует касательное напряжение τ, то на каждую из дислокаций скопления действует сила $f = \tau b$ (на единицу длины). Сила, действующая на последнюю дислокацию, уравновешена противодействием всех остальных дислокаций.

Следовательно, согласно третьему закону Ньютона, последняя дислокация действует на все остальные с добавочной (по отношению к внешнему напряжению) силой $-\tau b$. Продолжая рассуждения, можно убедиться, что m дислокаций из «хвоста» скопления действуют на оставшиеся $N–m$ дислокаций с силой $m\tau b$. Возникает

ситуация, аналогичная ситуации в системе последовательно связанных N грузов: на последнюю связь действует сила NP. Отличие заключается в том, что каждый из грузов связан только с двумя ближайшими соседями, поэтому нагрузка на связях растет равномерно, а дислокации из-за дальнодействующего характера полей напряжений связаны все одновременно. Поэтому добавочные усилия легко найти только для первой, второй и последней дислокаций.

На первую дислокацию передают свои напряжения все (N–1) дислокации. Следовательно, полная сила $F_1 = \tau b + (N–1)\tau b = N\tau b$, т.е. скопление из N дислокаций концентрирует приложенное напряжение в N раз. С такой же силой F_1 должно действовать на головную (первую) дислокацию скопления препятствие, в данном случае плоская граница $x = 0$. Это означает, что скопление может быть заторможено только очень мощным препятствием, способным выдержать большие напряжения. Поэтому подвижность скопления дислокаций должна быть существенно выше, чем подвижность одиночных дислокаций.

Когда скопление движется через хаотически разбросанные в плоскости скольжения препятствия, расстояние между которыми больше расстояний между дислокациями, то дислокации как бы помогают друг другу при преодолении препятствий, создавая максимальную концентрацию напряжений у наиболее мощных из них.

Эксперименты показали, что повышение напряжения даже в 3–4 раза увеличивает скорость дислокаций на несколько порядков. Эффект повышения напряжений у препятствий является одним из примеров коллективных эффектов в группах дислокаций, обусловленных дальнодействующим характером создаваемых дислокациями напряжений.

Повышение подвижности скопления по сравнению с подвижностью одиночной дислокации должно быть особенно значительным при переменных напряжениях. При действии на скопление постоянного напряжения одного знака процесс преодоления препятствий становится квазиравновесным, а число препятствий, с которыми одновременно взаимодействуют дислокации данного скопления, растет.

При уменьшении напряжения или изменении его знака дислокации отходят от части препятствий. Поэтому при новом импульсе у оставшихся препятствий возникает повышенная концентрация напряжений, и эти препятствия могут быть преодолены в «динамическом режиме», т.е. еще до того, как дислокации подойдут ко всем старым препятствиям. Эта ситуация иллюстрирована на примере преодоления скоплением двух рядов препятствий, расположенных в шахматном порядке (рис. 2.62).

В квазистатическом режиме головная дислокация успевает прогнуться и взаимодействует со всеми препятствиями одновременно. Иными словами, в квазистатическом режиме препятствия преодолеваются параллельно, а в динамическом – последовательно, что из-за нелинейной зависимости скорости дислокаций от эффективного приложенного напряжения приводит к большей подвижности дислокаций в динамическом режиме (следует учитывать, что при этом также меняется предел текучести).

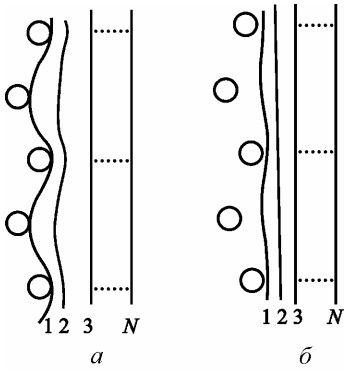


Рис. 2.62. Преодоление скоплением дислокаций двухрядной группы в статическом (*а*) и динамическом (*б*) режимах

Очевидно, что некоторое увеличение подвижности в динамическом режиме должно наблюдаться и для изолированной дислокации, но в скоплении с его кооперативными эффектами преодоления препятствий этот эффект будет значительно более сильным.

Перейдем к описанию геометрии заторможенного скопления. Найдем сначала расстояние d между головными дислокациями. Точное решение из-за дальнодействующего характера напряжений от дислокаций достаточно сложно, ограничимся поэтому приближенной оценкой. Согласно сказанному выше, на две головные дислокации действует добавочная сила $(N-2)\tau b$. Поскольку расстояние между головными дислокациями d существенно меньше полной длины скопления L, то можно в нулевом приближении пренебречь d и считать, что добавочная сила поровну распределена между рассматриваемыми дислокациями (см. рис. 2.60). Тогда на вторую

дислокацию справа налево действует внешняя сила τb и добавочная $\frac{N-2}{2}\tau b$, а слева направо – отталкивающая сила со стороны первой дислокации $\frac{Db^2}{d}$ (это мы видим из расчета сил, действующих между двумя краевыми дислокациями). Так как по условию вторая дислокация находится в покое, то

$$\frac{Db^2}{d} = \tau b + \frac{N-2}{2}\tau b = \frac{1}{2}N\tau b, \qquad (2.63)$$

$$d = \frac{2Db}{N\tau}.$$

Оценим, например, расстояние между головными дислокациями в алюминии ($D \approx 600$ кг/мм^2) при $N = 25$, $\tau = 6$ кг/мм^2. Получим $\frac{d}{b} = 8$, т.е. d порядка нескольких межатомных расстояний.

Полную длину скопления L найдем из условия равновесия последней дислокации (рис. 2.63). Справа налево на нее действует только внешняя сила τb, слева направо – отталкивание всех остальных дислокаций.

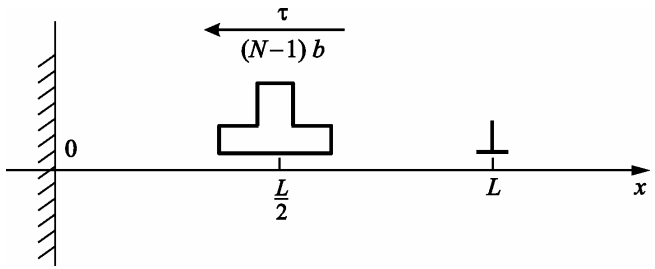


Рис. 2.63. Схема, применяемая для расчета длины дислокационного скопления

Воспользуемся тем, что расстояние между последней и всеми остальными дислокациями скопления много больше, чем расстояние между внутренними дислокациями, и заменим все скопление одной супердислокацией с вектором Бюргерса $(N-1)b$, расположенной в средней точке скопления. Тогда условие равновесия сил примет вид:

$$\frac{D(N-1)b^2}{L/2} = \tau b\,, \qquad L \approx \frac{2NDb}{\tau}\,. \tag{2.64}$$

Итак, суммарное напряжение, создаваемое всеми дислокациями скопления в его вершине, оказывается равным $F = N\tau b$. В поликристаллах максимальная длина скопления равна размеру зерна l. Тогда можно при заданном напряжении τ_a разместить на длине l всего $N = \dfrac{l\tau_a}{2D}$ дислокаций. Поэтому максимальное локальное напряжение (у границы зерна) $\tau_1 = \dfrac{l\tau_a^2}{2D}$.

Если для какой-либо дислокационной перестройки, например для преодоления препятствий при пластической деформации или для зарождения микроскопической трещины требуется напряжение τ_1, то при заданном размере зерна приложенное напряжение должно быть не менее $\tau_a = \tau_p + \sqrt{2D\tau_1 / l}$.

Здесь добавлено напряжение τ_p, необходимое для движения дислокации по кристаллу, т.е. для преодоления потенциального рельефа решетки и различных дефектов. Обозначив $\sqrt{2D\tau_1} = k$, запишем

$$\tau_a = \tau_p + kl^{-1/2}\,. \tag{2.65}$$

Мы получили формулу Холла–Петча, которая хорошо описывает многие экспериментальные данные о зависимости предела текучести от размера зерна в поликристаллическом материале.

Препятствиями, способными удерживать скопления дислокаций, могут служить, в частности, стенки. Тогда в эту формулу вместо l входит не размер зерна, а расстояние между стенками (размер «субзерна»).

Для вычисления полного напряжения от скопления его представление отдельными дислокациями (так называемое дискретное) неудобно, так как ответ получается в виде суммы по координатам всех дислокаций. Поэтому используется другое приближение, называемое континуальным. В соответствии с этим приближением каждую из дислокаций скопления разбивают на беско-

нечное число бесконечно малых дислокаций, распределение которых по оси x описывается функцией $\rho(x)$ – линейной плотностью дислокаций. Тогда $\int_{x_1}^{x_2}\rho(x)\mathrm{d}x$ есть суммарный вектор Бюргерса дислокаций скопления в интервале (x_1, x_2). Разумеется, $\int_0^L\rho(x)\mathrm{d}x = Nb$, т.е. суммарный вектор Бюргерса скопления сохраняется.

Из условия равновесия каждой бесконечно малой дислокации может быть найдена функция распределения $\rho(x)$. Например, для заторможенного скопления в поле постоянного напряжения

$$\rho(x) = \frac{\tau}{\pi G}\sqrt{\frac{L-x}{x}}\,. \qquad (2.66)$$

С помощью $\rho(x)$ могут быть найдены напряжения в любой точке вне скопления. Так σ_{xx} от скопления дислокаций в точке (x, y) запишется:

$$\sigma_{xx}(x,y) = -\frac{G}{2\pi(1-\nu)}\int_0^L\rho(x')\frac{y\left[3(x-x')^2+y^2\right]}{\left[(x-x')^2+y^2\right]^2}\mathrm{d}x'\,. \qquad (2.67)$$

Итак, дислокационное скопление есть низкотемпературная неустойчивая конфигурация, создающая большие напряжения и способная за счет коллективных эффектов относительно легко преодолевать препятствия в плоскости скольжения.

Стенка дислокаций. При повышенных температурах при определенных условиях дислокационное скопление может перестраиваться в дислокационную стенку (рис. 2.64). Дислокационная стенка соответствует положению устойчивого равновесия, поэтому энергия конфигурации $E_{\text{ст}}$ будет меньше, чем энергия такого же числа отдельных дислокаций. Это ясно из общих соображений, так как поле сжатия каждой из дислокаций накладывается на поле растяжения от всех дислокаций, расположенных выше, а поле растяжения - на поле сжатия всех дислокаций, расположенных ниже. Поэтому поля от каждой дислокации практически компенсируются на расстояниях порядка d – расстояния между дислокациями. Следовательно, энергия такой стенки будет иметь вид

$$E_{\text{ст}} = \frac{Db^2}{2} n \ln \frac{d}{r_0}, \qquad (2.68)$$

где $D = \dfrac{G}{2\pi(1-\nu)}$ (без учета энергии ядра дислокации).

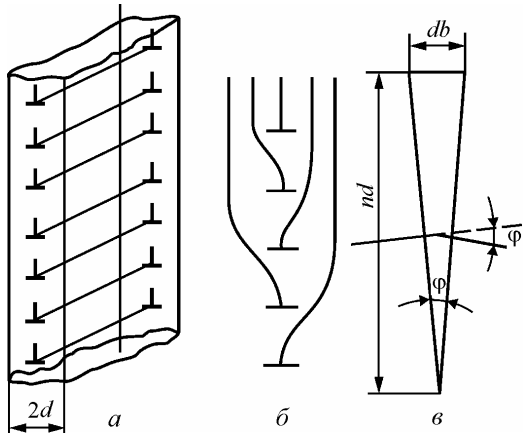


Рис. 2.64. Стенка дислокаций:
а – область распространения напряжений; *б* – расположение экстраплоскостей;
в – представление стенки в виде эквивалентного клина

Из приведенных выше рассуждений следует один очень важный вывод: энергия дислокационной конфигурации из n дислокаций E_n может существенно отличаться от энергии отдельных дислокаций nE за счет изменения поля дальнодействующих напряжений, причем это отличие тем больше, чем больше количество дислокаций.

Поэтому следует ожидать, что на начальных этапах пластической деформации, когда плотность дислокаций мала, основную роль будут играть свойства индивидуальных дислокаций, связанные со строением их ядра. Напротив, при больших степенях пластической деформации и увеличении плотности дислокаций основной вклад в энергию и ее изменение должны давать дальнодействующие поля напряжений от дислокаций. Соответственно основную роль должны играть коллективные эффекты – свойства и взаимодействия больших дислокационных групп. При больших деформациях строение ядра дислокации должно влиять на пластическую деформацию в гораздо меньшей степени, чем при малых.

Отметим основные свойства дислокационной стенки. Напряжения от отдельных дислокаций стенки гасят друг друга на расстояниях, больших расстояний между дислокациями d. Поэтому стенка является плоским дефектом кристаллической решетки толщиной ~$2d$ (см. рис. 2.64). Вследствие этого уменьшения напряжений энергия дислокаций в стенке существенно (в 3–4 раза) меньше, чем энергия хаотически рапределенных дислокаций. Следовательно, стенка является очень стабильной дислокационной конфигурацией.

Каждая дислокация в стенке имеет свою плоскость скольжения. Поэтому для образования стенки необходим процесс переползания дислокаций, испущенных хаотически или в одной плоскости скольжения. Отсюда вытекает, что стенка в противоположность скоплению может быть типичным элементом дислокационной структуры только при достаточно высоких температурах: $T \geq (0{,}3–0{,}5)T_{пл}$ (в зависимости от деформации).

Простейшая дислокационная стенка из параллельных краевых дислокаций является границей наклона в кристалле. Действительно, если одна краевая дислокация может рассматриваться как край лишней полуплоскости, вставленной в кристалл, то граница наклона есть пачка таких полуплоскостей, оканчивающихся на разных уровнях одной плоскости.

Рассмотрим n таких плоскостей (см. рис. 2.64,*б*). Очевидно, что их действие на кристалл (на расстояниях, больших d от плоскости стенки) эквивалентно действию сплошного клина высотой nd и шириной nb. Следовательно, образование дислокационной стенки приведет к разориентации двух соседних частей кристалла на угол $\varphi = b/d$. Для небольших напряжений $d > 50b$ и $\varphi < 1/50$ рад $\approx 1°$. Деформация при таких напряжениях и высоких температурах может привести к образованию стенок и появлению слабо разориентированных областей внутри зерен. Такие области называются обычно субзернами или блоками, а границы между ними (т.е. дислокационные стенки) – субграницами.

При повышении напряжений плотность дислокации в стенках растет, d уменьшается, и φ может достигать 5–10°, т.е. превращаться в границу зерна. В результате в процессе деформации за счет перестроек дислокаций зерна будут дробиться.

Можно показать, что граница из винтовых дислокаций является границей кручения, т.е. две соседние области кристалла, разделенные такой границей, повернуты относительно друг друга на угол $\varphi = b/d$ вокруг оси, перпендикулярной границе. Поэтому стенки из краевых и винтовых дислокаций часто называют границами наклона и границами кручения соответственно. Эти два типа границ являются двумя крайними случаями стабильных границ, не создающих никаких напряжений на больших расстояниях. Кроме них, на практике часто наблюдается множество границ смешанного типа, напряжения около которых релаксированы не полностью.

Системы субграниц. Бесконечной можно считать субграницу, рассекающую весь монокристалл (краевые эффекты при этом описываются как силы изображения). В поликристалле единственно реальный объект – конечная субграница. В конечной стенке из n дислокаций высотой $H - nh$ полной компенсации полей всюду быть не может (рис. 2.65).

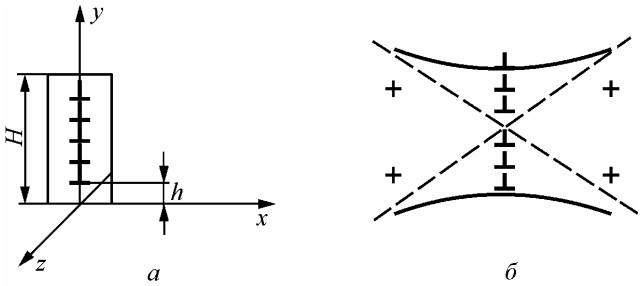


Рис. 2.65. Конечная стенка дислокаций (*а*) и ее поле напряжений (*б*)

Замкнутых выражений для сумм, описывающих поле стенки, при конечных n не существует. Его можно исследовать только численно, но в задаче не один характерный масштаб, а два: шаг дислокаций h и размер стенки H. Для качественного анализа соответственно надо расчленить и поле. Прежде всего, при $x, y << h$ (около оси каждой отдельной дислокации) все решает только ее собственное поле. Далее, при $|x| < h$, $|y| << H$ (близко к плоскости стенки и далеко от ее концов) получится примерно такое же периодическое экспоненциально затухающее поле, как и для бесконечной стенки.

Наконец, далеко от всей стенки в целом ($|y| >> H$ или $|x| >> h$) поле примерно такое же, как если бы все n дислокаций находились в центре стенки (составляли одну дислокацию с вектором Бюргерса nb): из такой далекой точки наблюдения стенка видна под малым углом, и перестановка дислокаций внутри нее ничего существенно не изменяет. Но поле одной дислокации убывает как 1/r, т.е. и поле конечной стенки дальнодействующее, и в этом его главное отличие от стенки бесконечной.

Теперь ясно, что численно исследовать целесообразно только «среднюю часть» поля – область $h \le x$, $|y| < \frac{H}{2}$. Здесь есть такие же полосы притяжения и отталкивания, но они короткие. На расстояниях $|x| > H$ начинается область общего отталкивания от «суммарной» дислокации nb. Через крайние дислокации стенки (рис. 2.65,б) проходит граница двух «чаш притяжения», откуда все одноименные дислокации втягиваются до единственного устойчивого положения $x = 0$, подстраивая стенку (а дислокации противоположного знака выталкиваются к краю чаши). Таким образом, конечная стенка «растет в высоту», отбирая нужные дислокации из окружающего объема. Чем больше дислокаций в стенке, тем сильнее ее дальнодействующее поле (пропорциональное nb). Поэтому стенка растет автокаталитически с самоускорением.

Дорекристаллизационные процессы (не приводящие к формированию или движению границ зерна) самопроизвольной перестройки систем дислокаций в направлении большей устойчивости имеют собирательное название «*полигонизация*». Движущей силой полигонизации служит упругая энергия системы дислокаций, а кинетику определяет обычно наиболее медленное из движений – переползание тех дислокаций, которые не могут двигаться к субгранице только скольжением. Поэтому полигонизацию чаще наблюдают при нагреве после деформации, при горячей деформации (и ползучести) или при охлаждении после затвердевания.

Субграницы разбивают монокристаллы или зерно на субзерна (они же – «фрагменты» и «блоки»). Чтобы описать систему

субграниц, не вдаваясь в детали строения каждой из них, субграницу рассматривают как некоторую однофазную поверхность, создающую разворот на постоянный угол ϖ и имеющую постоянную удельную энергию $\sigma(\varpi)$ (оставляя пока открытым вопрос о дальнодействующем поле кромки субграницы и его энергии). Отдельные площадки субграниц могут стыковаться попарно в ломаную границу или по три – «в тройной стык» субзерен или вообще "повиснуть" в решетке (рис. 2.66).

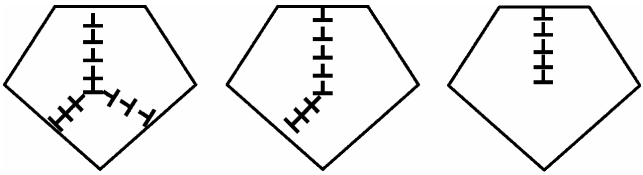


Рис. 2.66. Возможные сочетания субграниц

Из-за малой устойчивости субграниц, состоящих из смешанных дислокаций, в решетке преобладают «чистые» границы наклона и кручения. Поэтому существует лишь ограниченное число ориентировок субграниц в пространстве. По линии пересечения двух субграниц их «четверной стык» обычно распадается на два тройных с уменьшением площади и энергии границ.

Не всякое сочетание трех субграниц в стыке возможно: у дислокаций, не параллельных стыку, нет концов – они переходят из одной субграницы в другую, и их плотности в трех границах взаимосвязаны.

Плотность же дислокаций, параллельных стыку в разных субграницах, вообще говоря, ничем не связана. Поэтому нет жесткого геометрического ограничения трех углов ϖ_I для субграниц, сходящихся в стык. Если рассматривать субграницу как поверхность с постоянным разворотом ϖ и поверхностной энергией $\sigma(\varpi)$, то ее периметр – это особый линейный дефект решетки: на его оси происходит скачок разворота, и он создает дальнодействующее поле от края субграницы. Охватив кромку субграницы контуром Бюргерса, учтем изменения вдоль контура не только смещений, но и поворотов. Назовем дисклинацией линейный дефект решетки, ось которого

охватывает замкнутый контур Бюргерса (разрыв смещений $b = 0$), но при обходе по контуру накапливается разворот на угол ϖ:

$$\oint \mathrm{d}\boldsymbol{U} = 0, \quad \oint \mathrm{d}\boldsymbol{\varpi} = \varpi.$$

Как и дислокацию, дисклинацию тоже характеризуют два независимых вектора: направление оси $\boldsymbol{l}$ и вектор ротации $\boldsymbol{\varpi}$ (вектор Франка). В отличие от вектора Бюргерса, вектор $\boldsymbol{\varpi}$ отображает угол.

Периметр субграницы – дисклинация (строго говоря, на кромке субграницы лежит и одна дислокация, но ее поле уже учтено как свойство субграницы). По тем же причинам, что и для дислокации, для дисклинации в решетке действуют геометрические законы сохранения: дисклинация внутри кристалла непрерывна (образует замкнутую петлю), вектор ротации $\boldsymbol{\varpi}$ вдоль всей дисклинации сохраняется (меняя в неподвижной системе координат знак на противоположной стороне петли). При этом выполняется закон сложения $\varpi_3 = \varpi_1 + \varpi_2$ при реакции между дисклинациями и правило Кирхгофа $\sum \varpi_i = 0$ в точках их ветвления.

В отличие от дислокации, для дисклинации в решетке нет дискретного набора векторов ротации: любые повороты ϖ возможны и плавно регулируются плотностью дислокаций в субгранице. По ориентировке вектора ротации относительно оси $\boldsymbol{l}$ и плоскости петли можно выделить три типа дисклинаций. Клиновые дисклинации (дисклинации I типа) – вектор $\boldsymbol{\varpi} \parallel \boldsymbol{l}$, соответствует наклону около оси дислокации. Два типа дисклинаций кручения: с вектором $\boldsymbol{\varpi} \parallel \boldsymbol{n}$ (кручение в плоскости петли) – дисклинация II типа; с вектором $\boldsymbol{\varpi}$ вдоль «третьего направления» $\boldsymbol{m} = \boldsymbol{l} \times \boldsymbol{n}$ (ось кручения ϖ_3 лежит в плоскости петли, но перпендикулярна оси дисклинации) – дисклинации III типа.

У квадратной петли дисклинации, очерчивающей площадку границы наклона (рис. 2.67,*а*), два клиновых участка (параллельно краевым дислокациям, задающим наклон в субгранице) и две дисклинации кручения типа III. Если петля очерчивает границу кручения, то все ее кромки – дисклинации кручения одного типа II (рис. 2.67,*б*).

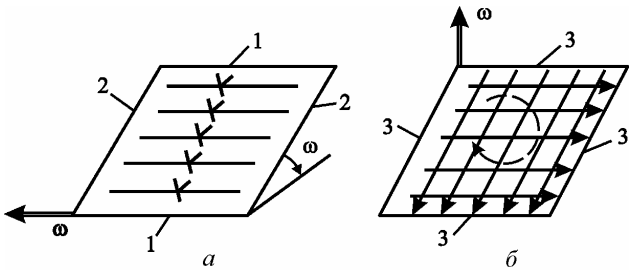


Рис. 2.67. Петли дисклинации, очерчивающие границу наклона (*а*) и границу кручения (*б*):
1 – клиновая дисклинация; 2 – дисклинация кручения типа III;
3 – дисклинация кручения типа II

Поскольку энергия поля дисклинации квадратично зависит от угла ω, дальнодействующее поле отсутствует лишь у тех стыков субграниц, где $\sum \varpi_i = 0$. Разница хорошо видна для кубика материала, очерченного петлями дислокаций (рис. 2.68,*а*). Одна стопка петель образует четыре субграницы («верх» и «низ» открыты). Развороты на этих субграницах разные (ω_1 – на краевых сторонах, $\omega_2 = \frac{\omega_1}{2}$ – на винтовых). Каждую грань кубика очерчивает квадратная петля дисклинации. При этом на вертикальных ребрах $|\sum \varpi_i| = \frac{\omega}{2}$, на горизонтальных – $|\sum \varpi_i| = \omega$ (одна дисклинация). Есть дальнодействующее поле деформаций, которое и сопрягает кубик с остальным объемом через «открытые» грани.

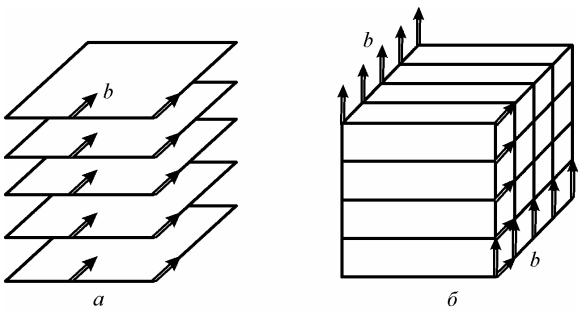


Рис. 2.68. Кубические субзерна, очерченные одной (*а*) и двумя (*б*) стопками петель дислокаций

Если эти грани закрыть второй системой петель (рис. 2.68,*б*), то по всем граням развороты ϖ, а по всем ребрам их сумма $\sum \varpi_i = 0$ – теперь все грани замкнуты одинаково, и от кубика нет дальнодействия. Как видно из рисунка, не всякая система петель дислокаций составляет стабильную (без дальних полей) систему субзерен. При этом необходимо условие $\sum \varpi_i = 0$. Если энергию субграницы $\sigma(\omega)$ интерпретировать как ее поверхностное натяжение и изобразить перпендикулярным стыку вектором σ_i в плоскости границы, то (так же, как для пленок) условие равновесия $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 = 0$, или в проекции на одну из границ $\sigma_1 + \sigma_2\cos\theta_2 + \sigma_3\cos\theta_3 = 0$ (рис. 2.69), где θ_i – двугранные углы между границами.

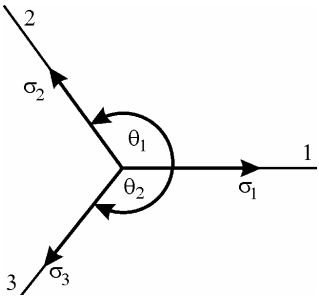


Рис. 2.69. Равновесие натяжений трех субграниц (1–3) в стыке

Для каждой решетки есть небольшое число ориентировок вполне устойчивых плоских субграниц. К ним и приходит в конце концов система субграниц. «Устойчивость в большом» (по условию $\sum \varpi_i = 0$ в стыках) устанавливается перемещениями дислокаций на большие расстояния в полях дисклинаций, а «устойчивость в малом» (по условию $\sum \sigma_i = 0$) – за счет местных движений границ около стыка.

Слияние двух устойчивых субграниц всегда дает некоторый выигрыш в энергии. Он большой: $\Delta\sigma \sim \sigma$, если направления ϖ разные, и малый (если $\Delta\sigma << \sigma$), если их оси ϖ одинаковые – здесь выигрыш лишь за счет нелинейности $\sigma(\varpi)$. Поэтому никакая система субграниц не устойчива абсолютно по отношению к слиянию субзерен.

2.2.6. Дислокации в типичных кристаллических структурах

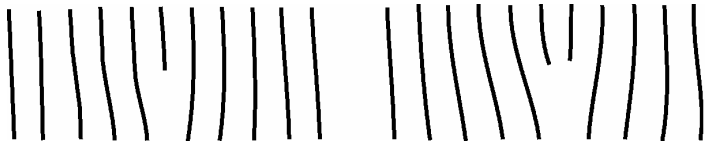
Подразделение дислокаций на полные и частичные. Ранее геометрия основных типов дислокаций (краевой, винтовой и смешанной) рассматривалась на примере простой кубической решетки,

в которой атомы находятся только в вершинах элементарной кубической ячейки. При этом каждый раз подразумевалось, что после пробега дислокации в зоне сдвига полностью восстанавливается исходная конфигурация атомов в пространстве. Вектор Бюргерса такой дислокации является одним из трансляционных векторов решетки, характеризующих тождественную трансляцию – перенос решетки таким образом, что конечное ее положение нельзя отличить от начального.

В случае примитивной кубической решетки тождественную трансляцию характеризует не только ребро элементарного куба $b\langle 100\rangle$. Если всю решетку сместить вдоль диагонали грани куба $\langle 110\rangle$ на ее величину (на $a\sqrt{2}$), то также полностью восстановится расположение атомов по узлам исходной кубической решетки. Тождественная трансляция обеспечивается и при смещении решетки вдоль пространственной диагонали куба $\langle 111\rangle$ на величину этой диагонали ($a\sqrt{3}$). Но в этом случае сетка должна состоять не из квадратов, а из прямоугольников, у которых одна сторона (расстояние между горизонтальными плоскостями кристалла) равна попрежнему a, а другая сторона (расстояние между вертикальными плоскостями вдоль вектора сдвига) равна $a\sqrt{2}$.

Дислокации в простой кубической решетке, имеющие векторы Бюргерса $b\langle 100\rangle$, $b\langle 110\rangle$ или $b\langle 111\rangle$, называются единичными или дислокациями единичной мощности.

Тождественную трансляцию в простой кубической решетке характеризуют не только единичные векторы $b\langle 100\rangle$, $b\langle 110\rangle$ и $b\langle 111\rangle$, но и любые другие векторы, которые в целое число раз (n) больше единичных и имеют с ними одинаковое направление (например: $na\langle 100\rangle$, где n = 1, 2, 3,…). В принципе возможны дислокации, у которых вектор Бюргерса в целое число раз больше единичного. Такие дислокации называются дислокациями n-кратной мощности. Например, на рис. 2.70 схематично изображены кристаллы с краевой дислокацией единичной и двукратной мощности.



а *б*

Рис. 2.70. Краевые дислокации единичной (*а*) и двукратной мощности (*б*)

Ясно, что при мощности вектора больше единичной энергия искажения решетки очень велики, и такая дислокация *n*-кратной мощности неустойчива, она стремиться разделиться на *n* единичных дислокаций. В случае, показанном на рис. 2.70,*б*, вместо одной дислокации вблизи краев двух соседних экстраплоскостей образуются две отдельные дислокации, каждой из которых будет соответствовать одна экстраплоскость.

Единичные дислокации с векторами $b\langle 100\rangle$, $b\langle 110\rangle$ и $b\langle 111\rangle$ имеют разную энергию. В кристалле должны преобладать единичные дислокации с минимальной энергией, т.е. с наименьшим вектором Бюргерса. В простой кубической решетке это будут дислокации с вектором Бюргерса $b\langle 100\rangle$.

Единичные дислокации и дислокации с *n*-кратной мощностью обеспечивают при пробеге через кристалл тождественную трансляцию решетки. Такие дислокации называются полными.

Типичные кристаллические структуры металлов существенно отличаются от простой кубической. В ГЦК, ОЦК и ГПУ структурах существуют дислокации с такими векторами Бюргерса, что перемещение их не приводит к тождественной трансляции решетки в зоне сдвига, хотя и обеспечивает новое механически стабильное положение атомов. Обычно вектор Бюргерса этих дислокаций и, соответственно, энергия меньше чем у единичной дислокации минимальной мощности в данной решетке. Дислокации с вектором Бюргерса, не являющимся вектором тождественной трансляции, называют неполными или частичными. Они играют исключительно важную роль в разнообразных процессах, протекающих в кристаллах. Каждый тип кристаллической структуры характеризуется своими единичными и частичными дислокациями.

В заключение необходимо обратить внимание на то, что подразделение дислокаций на краевые, винтовые и смешанные, с одной

стороны, и полные и частичные, с другой, основано на разных признаках. В основу деления дислокаций на краевые, винтовые и смешанные положена ориентация линии дислокации по отношению к вектору Бюргерса. В основу же подразделения дислокаций на полные и частичные положена величина вектора Бюргерса (в сопоставлении с единичным вектором тождественной трансляции решетки). Поэтому, например, полная дислокация может быть как краевой, так и винтовой или смешанной. Смешанная дислокация может быть и полной, и частичной.

Энергетический критерий дислокационных реакций. Полная дислокация может расщепляться (диссоциировать) на частичные дислокации $\boldsymbol{b}_1 = \boldsymbol{b}_2 + \boldsymbol{b}_3$; частичные могут объединяться ($\boldsymbol{b}_1 + \boldsymbol{b}_2 = \boldsymbol{b}_3$). Одни частичные дислокации могут рекомбинировать, давая другие частичные дислокации ($\boldsymbol{b}_1 + \boldsymbol{b}_2 = \boldsymbol{b}_3 + \boldsymbol{b}_4$). Возможны и другие варианты дислокационных реакций.

В приведенной форме записи дислокационных реакций слева от знака равенства стоят векторы Бюргерса исходных дислокаций, вступающих в реакцию, а справа – векторы Бюргерса дислокаций, получающихся в результате реакции. Сумма векторов Бюргерса, вступающих в реакцию, должна быть равна сумме векторов Бюргерса, образующихся в результате реакции. Поэтому, например, если протекает дислокационная реакция

$$\boldsymbol{k}_1[u_1v_1w_1] = \boldsymbol{k}_2[u_2v_2w_2] + \boldsymbol{k}_3[u_3v_3w_3],$$

где $\boldsymbol{k}_1[u_1v_1w_1]$ и т.д. – векторы Бюргерса в кристаллографических индексах, то $k_1u_1 = k_2u_2 + k_3u_3$; $k_1v_1 = k_2v_2 + k_3v_3$; $k_1w_1 = k_2w_2 + k_3w_3$.

Разнообразные дислокационные реакции подчиняются критерию Франка: реакция возможна в том случае, если сумма квадратов векторов Бюргерса исходных дислокаций будет больше суммы квадратов векторов Бюргерса дислокаций, являющихся результатом реакции. Легко понять, что критерий Франка (правило квадратов) основывается на двух положениях: 1) – энергия дислокаций пропорциональна квадрату вектора Бюргерса; 2) – реакция должна приводить к уменьшению энергии системы. Неустойчивость полной дислокации n-кратной мощности (nb) и распад ее на n единичных дислокаций с вектором Бюргерса b согласуется с тем, что $n^2b^2 > nb^2$.

Плотнейшие упаковки и дефекты упаковки. Геометрия и основные особенности характерных дислокаций в типичных металлических структурах тесно связаны с особенностями плотнейших упаковок. Для понимания частичных дислокаций необходимо совершенно отчетливо представлять себе пространственное расположение атомов в плотнейших упаковках (описано в п. 1.4.1) и возможные отступления от закономерного расположения плотноупакованных слоев – дефекты упаковки.

В плотнейших упаковках возможны бесчисленные варианты чередования плотноупакованных слоев, но только варианты *ABABAB*… и *ABCABCABC*… относятся к свойственным металлам гексагональным и кубическим плотнейшим упаковкам.

В чередовании плотноупакованных слоев возможны отступления от того порядка, который свойственен ГЦК и ГПУ кристаллам. Прослойку с нарушенным чередованием плотноупакованных слоев называют дефектом упаковки.

Дефект упаковки можно создать разными путями: сдвигом в плоскости плотнейшей упаковки, удалением или, наоборот, внедрением одной плотноупакованной плоскости (или части её) и другими способами.

Рассмотрим несколько примеров дефектов упаковки в ГПУ и ГЦК структурах.

В ГПУ структуре дефект упаковки можно получить, если один из слоев *A* со всеми вышележащими слоями сдвинуть так, чтобы атомы этого слоя попали в соседние лунки:

ABAB↓*ABABAB*….

*AB**AB** **CA**CACA* ….

При этом атомы *A* переходят в положение *C*, а атомы *B* в положение *A*. В результате около плоскости сдвига получается чередование слоев *ABC* и *BCA* (отмечено выделением), свойственное ГЦК структуре. Ниже плоскости сдвига остается нетронутым чередование *ABAB*…, а выше появляется новое чередование *CACA*…, которое, также как и *ABAB*…, характеризует ГПУ структуру. Таким образом, рассматриваемый дефект в ГПУ структуре является прослойкой ГЦК структуры.

В ГЦК структуре чередование слоев можно получить, если один из слоев *B* со всеми вышележащими плотноупакованными слоями сдвинуть так, чтобы атомы этого слоя попали в соседние лунки:

$$ABC{\downarrow}ABCABC\ldots..$$
$$A\,\boldsymbol{BC}\quad\boldsymbol{BC}\,ABCA\ldots$$

При этом атомы *A* переходят в *B*, атомы *B* – в положение *C*, атомы *C* – в положение *A*. В результате около плоскости сдвига получается чередование слоев *BCBC*, свойственное ГПУ структуре.

Если в ГЦК структуре изъять одну из плоскостей *B* (или часть ее) и сблизить по нормали две половинки кристалла, чтобы исключить образовавшуюся пустоту, то получим чередование слоев *AB**CACA**CBC*…(рис. 2.71)

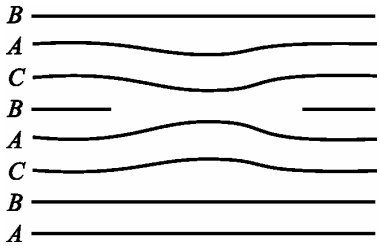


Рис. 2.71. Дефект упаковки вычитания в ГЦК структуре

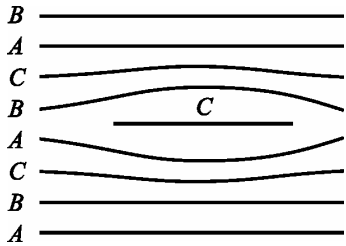


Рис. 2.72. Дефект упаковки внедрения в ГЦК структуре

Здесь также получается прослойка *CACA* ГПУ структуры в ГЦК структуре. Такой дефект называют дефектом упаковки вычитания.

Внедряя между нормально чередующимися слоями ГЦК структуры полную или неполную атомную плоскость (плоскость *C* между *A* и *B* на рис. 2.72), получаем чередование слоев *AB**CAC**BCAB*… с дефектом упаковки внедрения.

В ГПУ структуре недостаточно только изъять одну из плотноупакованных плоскостей и сблизить по нормали две половинки кристалла, так как при этом в соседнее положение попадают одинаковые плоскости (*AA* или *BB*), и упаковка не получается плотнейшей. Необходимо еще тангенциальное смещение одной части кристалла по отношению к другой. Например, если в ГПУ структуре изъять плоскость *B*, произвести тангенциальное смещение и сближение по нормали двух половинок кристалла, то получим че-

редование слоев *ABA**BAC**ACA*… Сдвиг был произведен так, что атомы *A* по одну сторону от плоскости сдвига попали в лунки *C*, а атомы *B* – в положение *A*. В результате в ГПУ структуре образовалась прослойка *BAC* ГЦК структуры. Если в ГПУ структуру внедрить одну плотноупакованную плоскость *C*, то также получится прослойка ГЦК структуры: *AB**ABC**ABAB* (рис. 2.73).

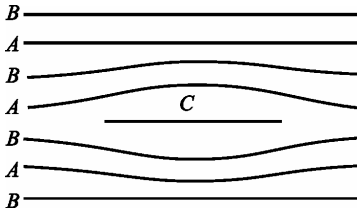


Рис. 2.73. Дефект упаковки внедрения в ГПУ структуре

Дефект упаковки имеет атомные размеры в одном измерении и значительно большие размеры в двух других измерениях, т.е. является представителем поверхностных (двумерных дефектов). Появление дефекта упаковки не изменяет число ближайших соседей, ни расстояния до них.

Но как показывает зонная теория, из-за изменения в расположении следующих слоев (не ближайших) возрастает энергия электронного газа. Следовательно, с появлением дефекта упаковки связан избыток энергии, который называют энергией дефекта упаковки. Под ней подразумевают избыточную свободную энергию единицы площади дефекта упаковки.

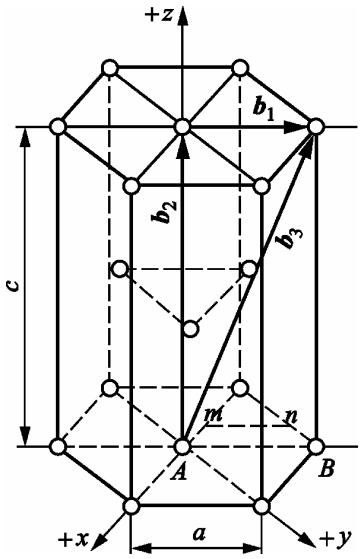


Рис. 2.74. Элементарная ячейка ГПУ решетки с векторами Бюргерса единичных дислокаций: $\boldsymbol{b}_1 = 1/3\left[\bar{1}2\bar{1}0\right]$; $\boldsymbol{b}_2 = 1\left[0001\right]$; $\boldsymbol{b}_3 = 1/3\left[\bar{1}2\bar{1}3\right]$

Характерные полные (единичные) дислокации. Рассмотрим полные дислокации на примере ГПУ структуры. Элементарная ячейка ГПУ структуры представлена на рис. 2.74.

Плоскостью плотнейшей упаковки является плоскость базиса (0001), а направлением плотнейшей упаковки $\left\langle\bar{1}2\bar{1}0\right\rangle$. В этом направлении и находится минимальный еди-

ничный вектор тождественной трансляции ГПУ структуры $\boldsymbol{b}_1$ = =/3 $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$. Его мощность равна a. Мощность вектора $\boldsymbol{b}_2$ – $\langle 0001 \rangle$ равна c, а мощность вектора $\boldsymbol{b}_3$ – 1/3 $\langle \bar{1}2\bar{1}3 \rangle$ равна $\sqrt{a^2 + b^2}$. В свою очередь, для ГПУ структуры $c = \sqrt{8/3}\, a$.

В металлах с ГПУ структурой скольжение дислокаций экспериментально наблюдают в плоскостях базиса {0001}, призмы $\{10\bar{1}0\}$, пирамиды первого рода $\{10\bar{1}0\}$ и пирамиды второго рода $\{11\bar{2}2\}$ (рис. 2.75).

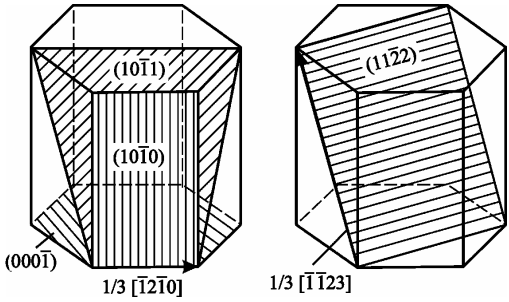


Рис. 2.75. Плоскости базиса, призмы, пирамиды первого рода (*а*) и пирамиды второго рода (*б*) в ГПУ структуре

В левой части рис. 2.76 показаны три параллельных слоя (плоскости) плотнейшей упаковки. Черные кружки обозначают атомы нижней плоскости в положениях *A*; малые светлые кружки обозначают атомы второй плоскости в положениях *B*, находящиеся в лунках нижней плоскости, т.е. в центре треугольников из атомов *A*. Большие светлые кружки относятся к атомам в положениях *A* в первом слое (над черными кружками). Кружки одного сорта соединены своей системой линий, чтобы подчеркнуть расположение их по узлам гексагональных сеток. Положения *C* остаются незанятыми, так как ГПУ структура характеризуется последовательностью слое *ABABAB*…

Единичным вектором тождественной трансляции является любой отрезок, соединяющий соседние положения *A* и *A*, или *B* и *B* в одном слое плотнейшей упаковки, т.е. равный периоду решетки a (отрезок *pq* на рис. 2.76).

Если разрезать верхний слой по линии I–I и сдвинуть часть его вправо на величину единичного вектора трансляции так, чтобы

атом третьего слоя *p* оказался в положении *q*, то в правой части после сдвига восстановится исходное чередование слоев. При этом обнажаются ряды атомов в положениях *A* и *B* из первого и второго слоя, находящихся в вертикальных плоскостях I–I и II–II.

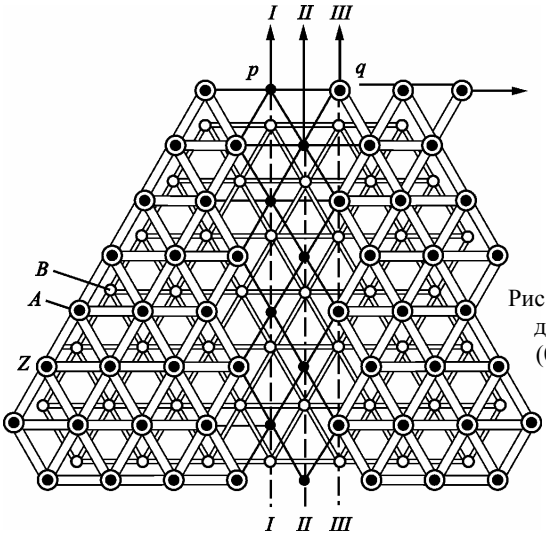


Рис. 2.76. Единичная краевая дислокация в плоскости (0001) в ГПУ структуре

Теперь представим себе не три слоя плотнейшей упаковки, а кристалл, состоящий из множества таких слоев с чередованием *ABABAB*… Он включает три слоя, показанных на рис. 2.76, и слои, находящиеся выше и ниже плоскости рисунка. Пусть плоскость скольжения проходит между слоем из атомов *B* (малые светлые кружки) и слоем из атомов *A* (большие светлые кружки). Если часть кристалла выше плоскости скольжения сдвинется на единичный вектор трансляции *pq* в этой плоскости, то возникают две неполные вертикальные экстраплоскости I–I и II–II. Вокруг краев таких экстраплоскостей решетка будет сильно искажена. Так, расстояние между большими светлыми кружками по обе стороны от кромок экстраплоскостей должно быть меньше, чем показано на рис. 2.76. Каждая из экстраплоскостей содержит атомы в положениях *A* и *B*.

Согласно сказанному, вдоль линий I–I и II–II проходит единичная краевая отрицательная дислокация (экстраплоскости находятся

в нижней половине кристалла). На рис. 2.77 показана положительная краевая единичная дислокация.

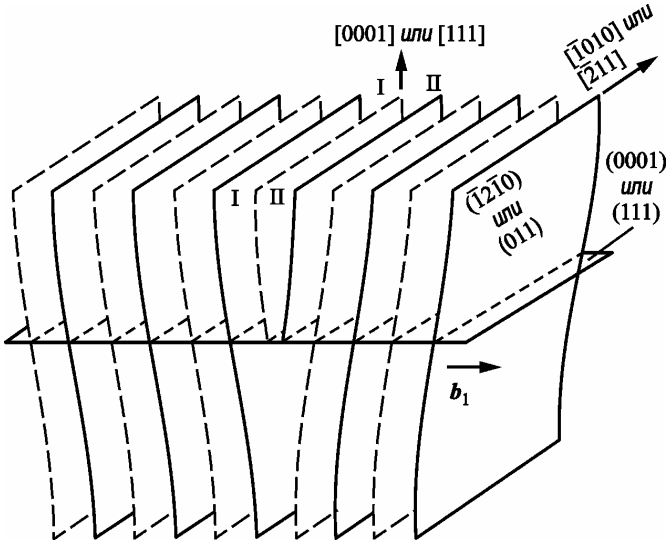


Рис. 2.77. Единичная краевая дислокация в ГПУ и ГЦК структурах:
I–I и II–II – экстраплоскости; $\boldsymbol{b}_1 = 1/3[\,\bar{1}\,2\,\bar{1}\,0\,]$ или $a/2[011]$

При скольжении единичной краевой дислокации атомы смещаются на небольшие расстояния (меньше межатомного) только в области ее ядра (вокруг края двух экстраплоскостей) в направлении перпендикулярном линии дислокации. Конечный результат направленных атомных смещений в области ядра дислокации будет такой же, как если бы атомы *A* (большие светлые кружки на рис. 2.76) из положений *q* на линии III сместились на величину вектора $\boldsymbol{b}_1 = 1/3[\,\bar{1}\,2\,\bar{1}\,0\,]$ в положении *p* на линии I–I. После этого края экстраплоскостей будут проходить вдоль линий II–II и III–III, а не I–I и II–II, и дислокация окажется смещенной на величину вектора $\boldsymbol{b}_1 = 1/3[\,\bar{1}\,2\,\bar{1}\,0\,]$, т.е. на период решетки *a*.

Аналогично можно представить полные дислокации в ГЦК структуре, только здесь линии дислокаций лежат в плотноупакованных слоях {111}, а экстраплокостями являются плоскости {112}. Векторами Бюргерса полных единичных дислокаций в ГЦК

структуре являются векторы $a/2\langle 110\rangle$, $a\langle 100\rangle$ и $a\langle 110\rangle$, наименьшим из которых является вектор $a/2\langle 110\rangle$.

В ОЦК структуре возможны единичные дислокации с векторами Бюргерса $\boldsymbol{b}_1 = a/2\langle 111\rangle$, $\boldsymbol{b}_2 = a\langle 100\rangle$ и $\boldsymbol{b}_3 = a\langle 110\rangle$. Наименьшим вектором является вектор $\boldsymbol{b}_1 = a/2\langle 111\rangle$. Дислокации $\boldsymbol{b}_1 = a/2\ \langle 111\rangle$, имеющие среди всех полных дислокаций самую низкую энергию, встречаются чаще всего. Геометрию образования характерных дислокаций в ОЦК структуре представить себе трудно, так как в ней нет такого простого чередования слоев, как в плотнейших упаковках. Например, последовательность упаковки атомных слоев {112} в ОЦК структуре – *ABCDEFABCDEFA*…, т.е. ОЦК структура является шетислойной.

Частичные дислокации Шокли. Расщепленные дислокации. Рассмотрим частичную дислокацию Шокли на примере ГПУ структуры. На рис. 2.78 представлено расположение атомов (шаров) на плоскости плотнейшей упаковки, в случае ГПУ структуры это плоскости {0001}, в ГЦК структуре плоскости {111}.

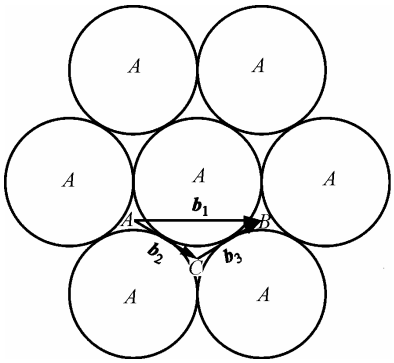


Рис. 2.78. Слой плотнейшей упаковки атомов А и векторы Бюргерса единичной $\boldsymbol{b}_1$ и частичных дислокаций ($\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$)

Образованию единичной дислокации соответствует единичный вектор $\boldsymbol{b}_1$. При сдвиге вдоль $\boldsymbol{b}_1$ шар второго слоя из положения в лунке *B* смещается в соседнюю лунку *B*, перекатываясь через шар *A*, т.е. проходя через высокий энергетический барьер. Значительно легче шару *B* попасть в соседнюю лунку *B* не прямым путем вдоль вектора $\boldsymbol{b}_1$, а сначала скользя по «желобу» в лунку *C* вдоль вектора

$\boldsymbol{b}_2$, а затем по другому «желобу» в лунку *B* вдоль вектора $\boldsymbol{b}_3$. Положение шара в промежуточной лунке *C* механически стабильно – шар второго слоя плотно прилегает к трем шарам *A* нижнего слоя, что соответствует относительному минимуму энергии (рис. 2.79).

Энергия не может здесь соответствовать абсолютному минимуму, так как положение *C* не свойственно ГПУ структуре. Если атомы одного слоя находятся в положении *C*, то это значит, что в ГПУ структуре имеется дефект упаковки, с которым связан избыток энергии.

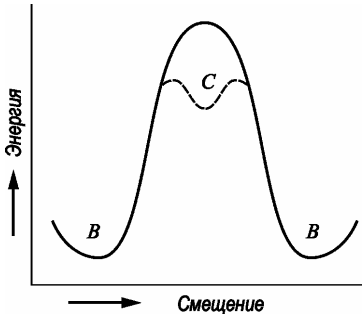


Рис. 2.79. Изменение энергии при смещении атомов в слое плотнейшей упаковки

Перемещение атомов не вдоль единичного вектора тождественной трансляции, а вдоль вектора меньшей мощности приводит к образованию не полной, а частичной дислокации. Схема ее образования показана на рис. 2.80.

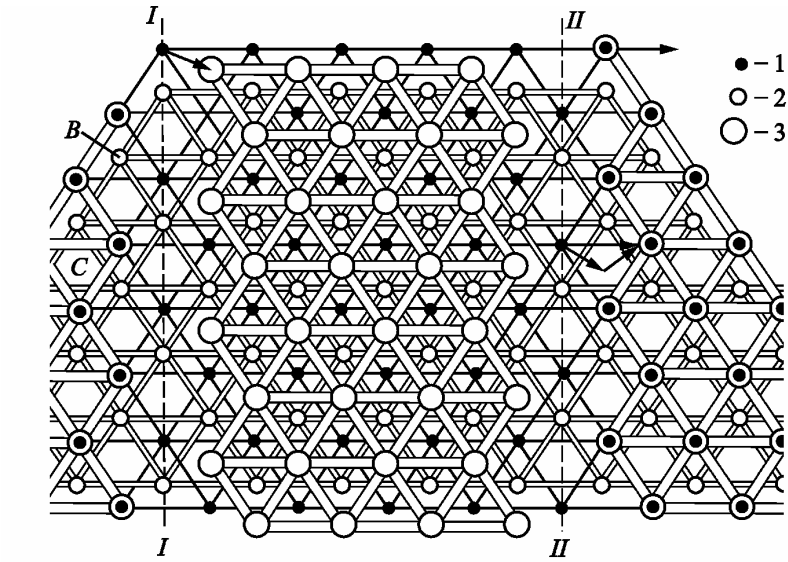


Рис. 2.80. Растянутая дислокация в плоскости (0001) ГПУ структуры

В левой части показаны три слоя плотнейшей упаковки с чередованием, свойственным ГПУ структуре (аналогично рис. 2.76). Положения *C* в левой части рисунка не заняты. Структура в средней части получилась в результате смещения атомов верхнего слоя (большие светлые кружки) вдоль вектора $\boldsymbol{b}_2$ из положений *A* в положения *C* (по направлению $[01\bar{1}0]$). В результате таких смещений в средней части рис. 2.80 образовалась последовательность слоев, характерная для ГЦК структуры (*ABCABC*…).

Если теперь представить себе кристалл с ГПУ структурой, состоящий из множества плотноупакованных слоев, то не трудно понять, что сдвиг кристалла по одной из плотноупакованных плоскостей вдоль вектора $\boldsymbol{b}_2$ приводит к образованию неполной атомной плоскости I–I, перпендикулярной плоскости плотнейшей упаковки. Вокруг края ее решетка искажена. Следовательно, граница между областью кристалла с нормальным для ГПУ структуры чередованием плотноупакованных слоев и возникшим дефектом упаковки является дислокацией. Ее вектор $\boldsymbol{b}_2 = 1/3[01\bar{1}0]$ меньше минимального единичного вектора тождественной трансляции решетки $\boldsymbol{b}_1 = 1/3[\bar{1}2\bar{1}0]$. Такая дислокация называется частичной дислокацией Шокли.

В плотноупакованном слое, представляющем гексагональную сетку шаров, вектор Бюргерса дислокации Шокли соединяет вершину равностороннего треугольника, стороны которого равны параметру решетки *a*, с его центом тяжести. Отсюда величина вектора $\boldsymbol{b}_2 = 1/3[01\bar{1}0]$ составляет $a/\sqrt{3}$. Образовавшийся дефект упаковки, левой границей которого является дислокация Шокли, справа может выходить на поверхность кристалла (этот случай не показан на рис. 2.80). Если же дефект упаковки справа оканчивается внутри кристалла, то правой его границей также должна быть частичная дислокация. В противном случае, т.е. при отсутствии дислокации, атомы на правой границе дефекта упаковки оказались бы на нереализуемо близком расстоянии от атомов в исходном положении *A* в этом же слое. Такое сближение атомов практически невозможно. В модели жестких шаров вообще невозможно сближение атомов на расстояние, меньшее их диаметра.

Две частичные дислокации, связанные между собой полосой дефекта упаковки, называют *растянутой дислокацией*.

На рис. 2.81 показана схема строения кристалла с двумя экстраплоскостями, вокруг края которых проходит единичная дислокация. Энергия такой полной дислокации может сильно понизиться, если две полуплоскости будут удалены одна от другой.

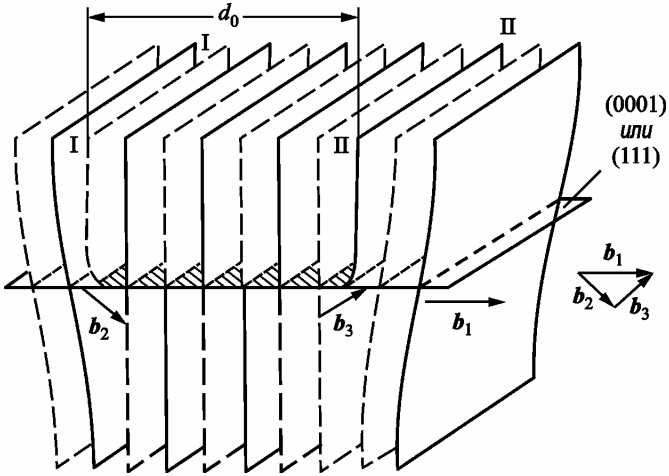


Рис. 2.81. Растянутая краевая дислокация в ГПУ и ГЦК структурах:
d_0 – ширина дефекта упаковки; $\boldsymbol{b}_1 = 1/3\left[\bar{1}2\bar{1}0\right]$ или $a/2\left[01\bar{1}\right]$

Вокруг края каждой из этих экстраплоскостей проходит частичная дислокация Шокли, а в плоскости сдвига между краями экстраплоскостей находится полоса дефекта упаковки. В действительности частичные дислокации здесь не чисто краевые, так как векторы Бюргерса $\boldsymbol{b}_1$ и $\boldsymbol{b}_2$ не перпендикулярны их линиям.

Поскольку единичная дислокация, стремясь уменьшить энергию, расщепляется на две частичные дислокации, соединенные дефектом упаковки, то растянутую дислокацию называют также *расщепленной*. Реакция диссоциации единичной дислокации в ГПУ структуре выглядит так: $1/3\left[\bar{1}2\bar{1}0\right] = 1/3\left[01\bar{1}0\right] + 1/3\left[\bar{1}100\right]$.

Проверка по критерию Франка показывает, что такая реакция диссоциации возможна:

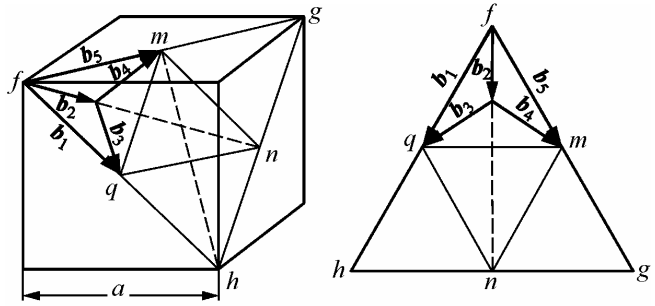
$$a^2 > (a/\sqrt{3})^2 + (a/\sqrt{3})^2 \text{ или } a^2 > 2a^2/3.$$

Критерий Франка учитывает только сумму упругих энергий двух образовавшихся при расщеплении дислокаций и не учитывает энергию дефекта упаковки. Энергия растянутой дислокации равна сумме энергий двух частичных дислокаций, энергии их упругого отталкивания и энергии дефекта упаковки.

Так как дефект упаковки повышает энергию кристалла, то дефект упаковки стремиться уменьшить свою площадь. Энергия, приходящаяся на единицу площади дефекта упаковки, является поверхностной энергией, ее размерность Дж/м^2 = Нм/м^2 = Н/м.

Растянутая дислокация способна скользить в плоскости дефекта упаковки: головная частичная дислокация, передвигаясь, оставляет за собой дефект упаковки; скользящая за ней замыкающая (хвостовая) дислокация ликвидирует дефект упаковки. Вся растянутая дислокация перемещается как единое целое. Результат перемещения растянутой дислокации в точности такой же, как получился бы при скольжении единичной дислокации. Обусловлено это тем, что соблюдается векторная сумма $\boldsymbol{b}_1 = \boldsymbol{b}_2 + \boldsymbol{b}_3$.

Аналогичным образом образуются частичные дислокации Шокли и в ГЦК структуре, только там дефект упаковки лежит в плотноупакованных плоскостях {111}. Реакцию расщепления единичной дислокации в ГЦК структуре можно представит следующим образом (рис. 2.82): $a/2[01\bar{1}] = a/6[\bar{1}2\bar{1}] + a/6[11\bar{2}]$.



а *б*

Рис. 2.82. Векторы Бюргерса единичных дислокаций ($\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_5$) и частичных дислокаций Шокли ($\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$, $\boldsymbol{b}_4$) в ГЦК структуре:
а – элементарная ячейка; *б* – плоскость $(\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1})$; $\boldsymbol{b}_1 = a/2\,\left[01\bar{1}\right]$, $\boldsymbol{b}_2 = a/6\left[\bar{1}2\bar{1}\right]$, $\boldsymbol{b}_3 = a/6\left[11\bar{2}\right]$, $\boldsymbol{b}_4 = a/6\left[\bar{2}11\right]$, $\boldsymbol{b}_5 = a/2\left[\bar{1}10\right]$

Проверка по критерию Франка показывает, что такая реакция диссоциации возможна:

$$(a\sqrt{2}/2)^2 > (a\sqrt{6}/6)^2 + (a\sqrt{6}/6)^2$$

или

$$a^2/2 > a^2/3.$$

В ГЦК структуре дефект представляет тонкую прослойку с чередованием плотноупакованных слоев *CACACA*…, характерным для ГПУ структуры. Растянутая дислокация в ГЦК структуре скользит по направлению плотнейшей упаковки $\langle 011 \rangle$ таким же образом как и в ГПУ структуре: головная частичная дислокация Шокли создает дефект упаковки, а хвостовая устраняет.

В качестве примера расщепления единичной дислокации в ОЦК структуре на две частичных дислокаций Шокли можно привести следующую реакцию:

$$a/2\left[\bar{1}\,\bar{1}\,1\right] = a/6\left[\bar{1}\,\bar{1}\,1\right] + a/3\left[\bar{1}\,\bar{1}\,1\right].$$

Согласно критерию Франка, эта реакция энергетически выгодна, так как

$$\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}\right)^2 = \left(\frac{a\sqrt{3}}{6}\right)^2 + \left(\frac{a\sqrt{3}}{3}\right)^2 \text{ или } \frac{3a^2}{4} > \frac{5a^2}{12}.$$

Практически такое расщепление будет иметь место, если энергия образующегося дефекта упаковки мала.

Частичные дислокации Франка. Частичные дислокации Шокли создавались несквозным сдвигом в плоскости плотнейшей упаковки, когда возникающий дефект упаковки оканчивался внутри кристалла. Его границей внутри кристалла и была частичная дислокация Шокли. Дефект упаковки, как указывалось выше, можно получить и другим путем. Если в ГЦК структуре удалить часть плотноупакованного слоя и ликвидировать образовавшуюся «щель», сблизив по нормали соседние плотноупакованные слои, то возникнет дефект упаковки вычитания. Граница его внутри кристалла – линейное несовершенство, называемое частичной дислокацией Франка (рис. 2.83).

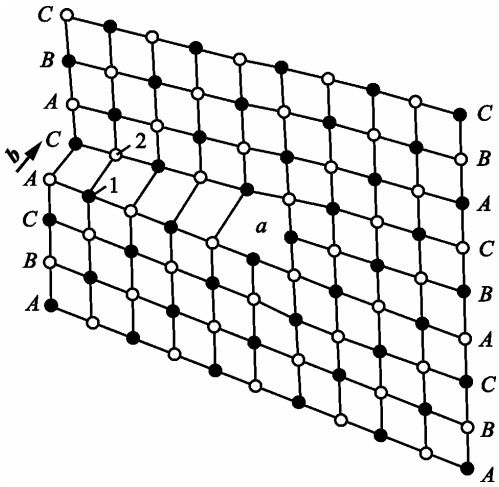


Рис. 2.83. Дислокация Франка в ГЦК структуре. Линия дислокации лежит в плоскости {111}, перпендикулярной плоскости чертежа {110}, и выходит на плоскость чертежа в точке *a*:
1 – атомы в плоскости рисунка; 2 – атомы непосредственно над ней

В данном случае дислокация Франка расположена перпендикулярно площади чертежа, и видно только ее выход на эту плоскость. Область несовершенства тянется вдоль края неполной атомной плоскости. Сближение атомов, которое необходимо для ликвидации «щели», происходило на величину вектора $a/3\langle 111\rangle$, т.е. на $a\sqrt{3}/3$ по нормали к плоскости плотнейшей упаковки. Следовательно, вектор Бюргерса дислокации Франка перпендикулярен линии дислокации, т.е. дислокация Франка – краевая.

При внедрении между слоями {111} неполного плотноупакованного атомного слоя возникает дефект упаковки внедрения (рис. 2.84), границей которого также является частичная дислокация Франка с вектором Бюргерса $a/3\langle 111\rangle$, перпендикулярным линии дислокации (атомы соседних слоев удаляются по нормали от плоскости {111}.

Так как вектор Бюргерса дислокации Франка не лежит в плоскости дефекта упаковки, то эта дислокация не может двигаться

скольжением подобно тому, как легко скользит единичная краевая дислокация. Дислокация Франка может перемещаться только переползанием в плоскости дефекта упаковки при достройке неполного атомного слоя или при удалении атомов с его кромки. Поэтому частичные дислокации Франка называются также сидячими или полузакрепленными. В отличие от них частичные дислокации Шокли и все полные дислокации называются скользящими.

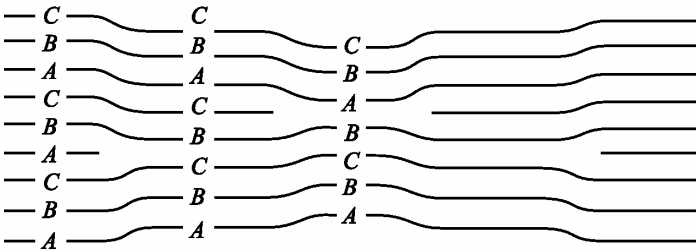


Рис. 2.84. Двойная дислокационная петля Франка в ГЦК структуре

Плоскую петлю, внутри которой заключен дефект упаковки, называют сидячей дислокационной петлей Франка. Ее вектор Бюргерса перпендикулярен плоскости петли.

В ГПУ структуре частичные дислокации Франка являются границами дефектов упаковки, которые можно получить при внедрении или удалении неполного плотноупакованного слоя {0001}. Например, при внедрении в чередование слоев *ABABAB*… между слоями *A* и *B* диска из атомов в положениях *C* возникает дефект упаковки, границей которого является частичная дислокация Франка с вектором Бюргерса $1/2\langle 0001\rangle$, перпендикулярным плоскости базиса. Величина вектора Бюргерса этой дислокации равна $c/2$ или для случая идеального отношения $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1{,}633$.

В ОЦК структуре сидячая частичная дислокация с чисто краевой ориентацией является границей дефекта упаковки, полученного внедрением двух неполных слоев в семейство параллельных слоев {112}. Ее вектор Бюргерса $a/3\langle 112\rangle$ перпендикулярен плоскости {112}.

2.2.7. Дислокационные реакции

Стандартный тетраэдр и дислокационные реакции в ГЦК структуре. Векторы Бюргерса в ГЦК структуре принято рассматривать, используя специальный геометрический образ – стандартный тетраэдр Томпсона (рис. 2.85).

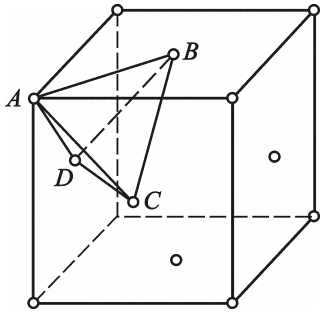


Рис. 2.85. Стандартный тетраэдр Томпсона

Стандартный тетраэдр состоит из четырех равносторонних треугольников – плоскостей {111}. Его вершины совпадают с узлами ГЦК решетки, в которых находятся четыре соседних атома (рис. 2.86). Ребра тетраэдра расположены вдоль кристаллографических направлений $\langle 110 \rangle$. Ребра *AB*, *BC*, *AC*, *AD*, *BD* и *CD* представляют собой всевозможные векторы Бюргерса единичных дислокаций $a/2\langle 110 \rangle$ в ГЦК решетке, а боковые грани – все плоскости скольжения {111}.

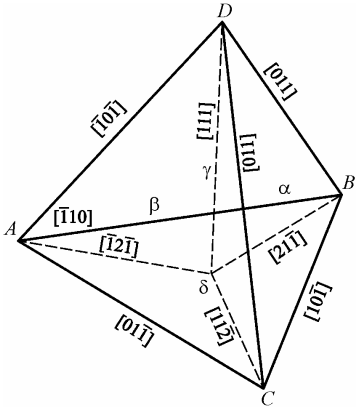


Рис. 2.86. Расположение стандартного тетраэдра Томпсона в элементарной ячейке ГЦК решетки

Буквами α, β, γ и δ на рис. 2.86 обозначены точки центра тяжести треугольных граней, противоположных вершинам *A*, *B*, *C* и *D*, соответственно. Лежащие в плоскостях {111} отрезки типа *A*δ, δ*C*, *B*α и *D*α представляют собой все возможные векторы Бюргерса $a/6\langle 112 \rangle$ частичных дислокаций Шокли. Отрезки типа *D*δ, соединяющие вершину и центр тяжести противолежащей грани, представляют собой все возможные векторы Бюргерса $a/3\langle 111 \rangle$ частичных дислокаций Франка.

Для перехода от обозначений Томпсона к кристаллографическим индексам и обратно удобно пользоваться разверткой тетраэдра Томпсона (рис. 2.87).

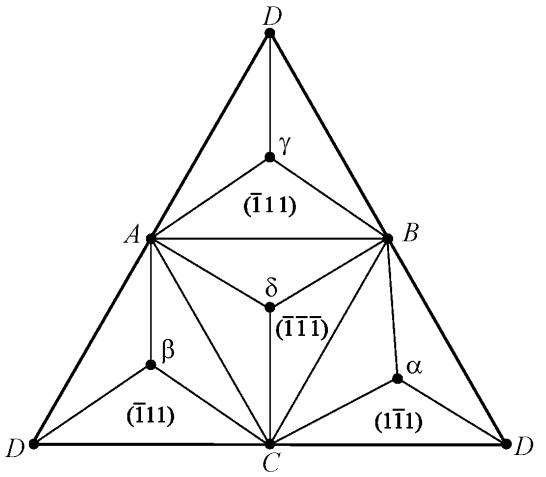


Рис. 2.87. Развертка тетраэдра Томпсона

С помощью стандартного тетраэдра легко записывать дислокационные реакции в ГЦК решетке. Например, расщепление единичной дислокации на две частичные дислокации Шокли в обозначениях Томпсона можно записать так:

$$AC = A\delta + \delta C.$$

Эта реакция происходит в плоскости ABC с индексами $(\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1})$. В этой же плоскости возможна реакция расщепления дислокации AB на две частичные дислокации Шокли $A\delta$ и δB: $AB = A\delta + \delta B$. В кристаллографических индексах эта реакция записывается следующим образом:

$$a/2\left[\bar{1}\,10\right] = a/6\left[\bar{1}\,2\,\bar{1}\right] + a/6\left[\bar{2}11\right].$$

Аналогично записываются и другие возможные дислокационные реакции. Например, расщепление единичной дислокации AB на частичную дислокацию Франка $A\alpha$ и частичную дислокацию Шокли αB в обозначениях Томпсона запишется, как $AB = A\alpha + \alpha B$, а в кристаллографических индексах

$$a/2\left[\bar{1}\,10\right] = a/3\left[\bar{1}\,1\,\bar{1}\right] + a/6\left[\bar{1}\,12\right].$$

Используя критерий Франка (правило квадратов), нельзя сделать определенное заключение о направлении данной реакции, так как $(a\sqrt{2}\,/2)^2 = (a\sqrt{3}\,/3)^2 + (a\sqrt{6}\,/6)^2$. Однако, учитывая, что при расщеплении единичной дислокации образуется дефект упаковки,

следует считать, что энергетически выгодной будет не реакция расщепления, а реакция объединения частичной дислокации Франка и частичной дислокации Шокли в единичную дислокацию с устранением дефекта упаковки.

Здесь уместно подчеркнуть, что отрезки AB, $A\alpha$ и αB являются векторами Бюргерса дислокаций, а не их линиями. Линия дислокации Франка с вектором Бюргерса $A\alpha$ и связанный с ней дефект упаковки лежит в плоскости DBC. В этой же плоскости лежит линия дислокации Шокли с вектором Бюргерса αB и связанный с ней дефект упаковки.

Реакция $D\text{A} + A\delta = D\delta$ описывает объединение единичной дислокации и дислокации Шокли из разных плоскостей скольжения в дислокацию Франка. Дислокация с вектором Бюргерса DA может скользить в плоскости ADB или ADC. Линия дислокации Шокли с вектором Бюргерса $A\delta$ и связанный с ней дефект упаковки находится в плоскости ABC. Образующаяся дислокация Франка также находится в плоскости ABC. В обычных кристаллографических символах реакция имеет вид: $a/2\left[101\right] + a/6\left[\bar{1}2\bar{1}\right] = a/3\left[111\right]$.

Из критерия Франка вытекает, что такая реакция вдвое снижает энергию $(a\sqrt{2}/2)^2 + (a\sqrt{6}/6)^2 > (a\sqrt{3}/3)^2$. Если дислокация Шокли является частью растянутой дислокации Шокли – Шокли, то объединение ее с единичной дислокацией по указанной реакции дает растянутую дислокацию Шокли – Франка.

Используя стандартный тетраэдр (см. рис. 2.85), рассмотрим встречу двух растянутых дислокаций, движущихся в пересекающихся плоскостях скольжения.

Допустим, что в плоскости ADC, т.е. $(\bar{1}11)$, находится расщепленная дислокация AD, состоящая из частичных дислокаций Шокли $D\beta$ и βA, соединенных дефектом упаковки. В плоскости ABC, т.е. (111), находится расщепленная дислокация AC, состоящая из частичных дислокаций $A\delta$ и δC и дефекта упаковки (рис. 2.88)

В то время как в стандартном тетраэдре отрезки $D\beta$, βA, $A\delta$ и δC изображают векторы Бюргерса дислокаций Шокли, то на рис. 2.87 обозначенные этими же символами отрезки изображают сами линии дислокаций.

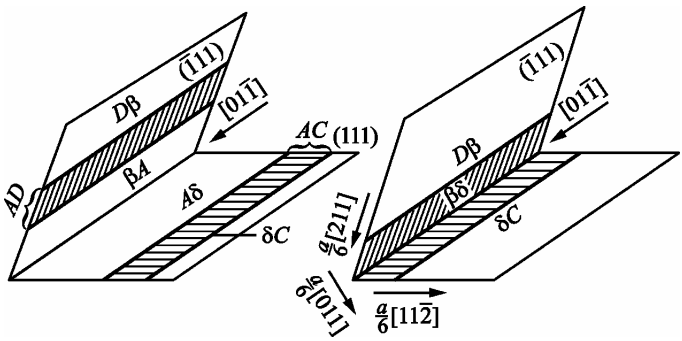


Рис. 2.88. Образование дислокации Ломер – Коттрелла при встрече растянутых дислокаций в пересекающихся плоскостях скольжения: *а* – до встречи, *б* – после встречи

Плоскости *ADC* и *ABC* пересекаются по прямой с индексами $[01\bar{1}]$. При движении растянутых дислокаций их головные частичные дислокации βA и $A\delta$ могут встретиться на линии пересечения плоскостей скольжения и образовать в месте встречи новую частичную дислокацию. Вектор Бюргерса этой дислокации легко определить в тетраэдре (см. рис. 2.85): $\beta A + A\delta = \beta\delta$. Отрезок $\beta\delta$, соединяющий центры двух граней, параллелен ребру *DB* с индексами [011]. Можно показать, что отрезок $\beta\delta$ равен одной трети отрезка *DB* и, следовательно, вектор Бюргерса дислокации встречи запишется как $a/6[011]$. Объединение двух головных частичных дислокаций в одну частичную по реакции $a/6[1\,\bar{1}\,2] + a/6[\bar{1}\,2\,\bar{1}] = a/6[011]$ дает большой выигрыш в энергии, так как $(a\sqrt{6}/6)^2 + (a\sqrt{6}/6)^2 > (a\sqrt{2}/6)^2$.

Дислокация с вектором Бюргерса $a/6[011]$ также частичная. Ее линия идет вдоль направления $[01\bar{1}]$ и находится в вершине двугранного угла, образованного встретившимися дефектами упаковки из пересекающихся плоскостей скольжения. Поэтому дислокации типа $a/6\langle 110\rangle$ называют *вершинными*.

Легко видеть, что линия вершинной дислокации, которая направлена по $[01\bar{1}]$, и вектор Бюргерса вершинной дислокации

a/6[011] взаимно перпендикулярны. Это говорит о том, что вершинная дислокация чисто краевая. В результате встречи в пересекающихся плоскостях двух растянутых дислокаций образуется новая растянутая дислокация, в которой дефект упаковки имеет форму клина (см. рис. 2.88) в вершине которого находится вершинная дислокация βδ, а по краям частичные дислокации Шокли $D\beta$ и δC. Такую совокупность трех частичных дислокаций и клинообразного дефекта упаковки называют дислокацией Ломер–Коттрелла.

Основные сведения обо всех рассмотренных характерных дислокациях в ГЦК решетке приведены в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Характерные дислокации в ГЦК структуре

Тип	Полные		Частичные		
			Шокли	Франка	Вершинные
Вектор Бюргерса	$a/2\langle 110\rangle$	$a\langle 110\rangle$	$a/6\langle 112\rangle$	$a/3\langle 111\rangle$	$a/6\langle 110\rangle$
Квадрат вектора Бюргерса	$a^2/2$	a^2	$a^2/6$	$a^2/3$	$a^2/18$

Стандартная пирамида и дислокационные реакции в ГПУ структуре. Для упрощения анализа поведения дислокаций в ГП решетке используют построение, называемое стандартной бипирамидой, представленной на рис. 2.89

Для ГПУ структуры характерны три вида полных и три вида частичных дислокаций.

1. Полные дислокации с векторами Бюргерса AB, BC и AC. Сокращенно их называют a-дислокациями. Вектор Бюргерса в кристаллографических символах $1/3\left\langle \bar{1}2\bar{1}0\right\rangle$.

2. Полные дислокации с вектором Бюргерса ST, перпендикулярным базисной плоскости. Их называют c-дислокациями или $\left\langle 0001\right\rangle$-дислокациями.

3. Полные дислокации с векторами Бюргерса типа AD, находящимися в призматических плоскостях. Отрезок AD (вне пирамиды) является вектором тождественной трансляции решетки, так как уз-

лы A и D структурно эквивалентны. Так как вектор Бюргерса рассматриваемых дислокаций равен сумме векторов $\boldsymbol{c}$ и $\boldsymbol{a}$, то их называют ($\boldsymbol{c}$ + $\boldsymbol{a}$)-дислокациями. Вектор Бюргерса в кристаллографических индексах $1/3\langle\bar{1}2\bar{1}3\rangle$.

4. Частичные скользящие дислокации Шокли с векторами Бюргерса $A\sigma$, $B\sigma$ и $C\sigma$, находящимися в базисной плоскости. Их обозначают как p или $1/3\langle01\bar{1}0\rangle$-дислокации.

5. Частичные сидячие дислокации Франка с векторами Бюргерса σS и σT, перпендикулярными базисной плоскости. Их обозначают как $\boldsymbol{c}/2$ или $1/2\langle0001\rangle$-дислокации.

6. Частичные сидячие дислокации Франка с векторами Бюргерса AS, DS, CS, AT, BT и CT. Их называют ($\boldsymbol{c}/2$ + $\boldsymbol{p}$)- или $1/6\langle02\bar{2}3\rangle$-дислокациями. Точки A и S отвечают положениям атомов (узлов) в соседних гексагональных сетках, но эти узлы структурно неэквивалентны и, следовательно, векторы типа AS не являются векторами тождественной трансляции решетки.

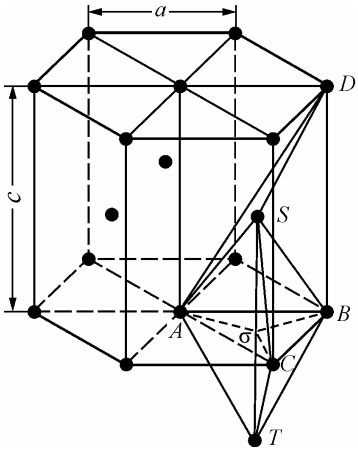


Рис. 2.89. Элементарная ячейка ГПУ структуры со стандартной бипирамидой

В табл. 2.8 и 2.9 приведены основные сведения о рассматриваемых дислокациях в ГПУ структуре.

Используя стандартную пирамиду, рассмотрим несколько дислокационных реакций.

Реакция расщепления в базисной плоскости полной дислокации на две частичные дислокации Шокли $AB = A\sigma + \sigma S$ уже была рассмотрена ранее.

Полная дислокация AD также может диссоциировать на частичные: $AD = AS + SD$, или $1/3[\bar{1}2\bar{1}3] = 1/6[02\bar{2}3] + 1/6[\bar{2}203]$. Эта реакция энергетически выгодна, так как $11a^2/3 > (a^2 + a^2)$. Диссоциация по указанной реакции приводит к образованию сидячих дислокаций Франка, т.е. к закреплению скользящей дислокации.

Таблица 2.8

Характерные полные дислокации в ГПУ структуре

Тип	Полные		
Вектор Бюргерса	$1/3 < \bar{1}2\bar{1}0 >$	$<0001>$	$< \bar{1}2\bar{1}3 >$
Квадрат вектора Бюргерса	a^2	$8a^2/3$	$11a^2/3$

Таблица 2.9

Характерные частичные дислокации в ГПУ структуре

Тип	Частичные		
	Шокли	Франка	
Вектор Бюргерса	$1/3< 01\bar{1}0 >$	$1/2< 0001 >$	$1/6< 02\bar{2}3 >$
Квадрат вектора Бюргерса*	$a^2/3$	$2a^2/3$	a^2

* При $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1{,}633$.

Дислокационные реакции в ОЦК структуре. Для ОЦК структуры не предложено простого векторного построения, которое аналогично тетраэдру Томпсона, могло бы помочь проанализировать в наглядной форме все дислокационные реакции. Дислокации в ОЦК структуре могут скользить в плоскостях {110} и {112}. Рассмотрим для примера дислокационные реакции в плоскости {110}. Две полные дислокации $a/2\langle 111\rangle$, скользящие в плоскостях {110}, при встрече объединяются, образуя полную дислокацию. Такое объединение энергетически выгодно, так как

$$(a\sqrt{3}/2)^2 + (a\sqrt{3}/2)^2 > a^2.$$

Если встречающиеся дислокации $a/2\ \langle 111\rangle$ скользят в одной плоскости, то образующаяся дислокация $a\langle 100\rangle$ может скользить в той же плоскости. Например (рис. 2.90):

$$a/2\left[\bar{1}\,\bar{1}\,1\right]_{(1\bar{1}0)} + a/2\left[111\right]_{(1\bar{1}0)} = a\left[001\right]_{(1\bar{1}0)}.$$

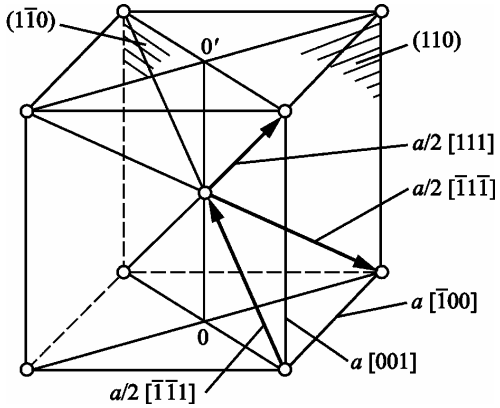


Рис. 2.90. Векторы Бюргерса единичных дислокаций $a/2\langle 111\rangle$ и $a\langle 100\rangle$ в ОЦК структуре

В том случае, когда дислокации $a/2\langle 111\rangle$ скользят во взаимно перпендикулярных плоскостях $\{110\}$, образующаяся при их встрече дислокация $a\langle 100\rangle$ может скользить только в плоскости $\{100\}$ и поэтому служит барьером для других дислокаций $a/2\langle 111\rangle$, скользящих во взаимно перпендикулярных плоскостях $\{110\}$. Допустим, что дислокация $a/2\left[\bar{1}\,\bar{1}\,1\right]$ скользит в плоскости $(1\,\bar{1}\,0)$, а дислокация $a/2\left[\bar{1}\,1\,\bar{1}\right]$ – в плоскости (110) (рис. 2.90). Эти дислокации могут встретиться только на линии пересечения плоскостей $(1\,\bar{1}\,0)$ и (110), т.е. на прямой [001], где и возникает дислокация с вектором Бюргерса $a\left[\bar{1}\,00\right]$:

$$a/2\left[\bar{1}\,\bar{1}\,1\right] + a/2\left[\bar{1}\,1\,\bar{1}\right] = a\left[\bar{1}\,00\right].$$

Поскольку вектор Бюргерса образовавшейся дислокации $a\left[\bar{1}\,00\right]$ перпендикулярен линии [001], то дислокация $a\left[\bar{1}\,00\right]$ является краевой. Она может скользить только в плоскости (010). В этом случае дислокация $a\left[\bar{1}\,00\right]$ может быть эффективным барьером для дислокаций $a/2\left[\bar{1}\,1\,\bar{1}\right]$ и $a/2\left[\bar{1}\,\bar{1}\,1\right]$, скользящих, соответственно, в плоскостях $(1\,\bar{1}\,0)$ и (110).

В заключение в табл. 2.10 и 2.11 приведены сведения о всех рассмотренных характерных дислокациях в ОЦК структуре.

Таблица 2.10

Характерные полные дислокации в ОЦК структуре

Тип	Полные		
Вектор Бюргерса	$a/2<111>$	$a<100>$	$a<110>$
Квадрат вектора Бюргерса	$3a^2/4$	a^2	$2a^2$

Таблица 2.11

Характерные частичные дислокации в ОЦК структуре

Тип	Частичные					
Вектор Бюргерса	$a/8<110>$	$a/6<111>$	$a/4<111>$	$a/3<111>$	$a/4<112>$	$a/3<112>$
Квадрат вектора Бюргерса	$a^2/32$	$a^2/12$	$3a^2/16$	$a^2/3$	$3a^2/8$	$2a^2/3$

Контрольные вопросы

1. Что такое точечные дефекты?

2. Что такое энергия образования точечного дефекта?

3. Как энергия образования вакансии связана с температурой плавления?

4.Что больше – энергия образования вакансии или энергия межатомной связи?

5. Как оценить значение энергии образования вакансии, если известно значение теплоты сублимации?

6. Какой точечный дефект, вакансия или межузельный атом, создает большие искажения кристаллической решетки?

7. В какой кристаллической структуре точечный дефект создает большие искажения – в ГЦК или ОЦК структуре, и почему?

8. Какой из двух точечных дефектов, вакансия или межузельный атом, обладает большей подвижностью?

9. Что больше – вероятность перескока атома в соседнюю вакансию или вероятность перескока вакансии в соседний узел?

10. Что такое самодиффузия?

11. Что больше: энергия активации миграции вакансии или энергия активации самодиффузии?

12. Почему энергия образования двух изолированных вакансий больше энергии образования дивакансии?

13. В чем заключается физический смысл энергии связи вакансии в дивакансии?

14. Какой дефект более подвижен: вакансия или дивакансия?

15. Что такое равновесная концентрация вакансий?

16. Как равновесная концентрация вакансий связана с равновесной концентрацией дивакансий?

17. Опишите механизм Шоттки образования вакансий.

18. Что является источником и стоком точечных дефектов?

19. Какие методы анализа кривых отжига точечных дефектов вы знаете?

20. Какие способы получения высокой концентрации точечных дефектов вы знаете?

21. Что такое краевая и винтовая дислокации?

22. Назовите основные свойства дислокаций?

23. Что такое системы скольжения?

24. Чем отличаются движения краевой и винтовой дислокаций?

25. Как относительная деформация и скорость деформации зависят от плотности дислокаций?

26. В чем принципиальное отличие поля напряжения краевой дислокации от поля напряжения винтовой дислокации?

27. Что определяет выражение Пича–Келлера?

28. Что такое скопление дислокаций?

29. Что такое стенка дислокаций?

30. Какое расположение дислокаций (стенка или скопление) является наиболее энергетически выгодным?

31. Что такое дисклинация?

32. Какая дислокация, краевая или винтовая, взаимодействует с точечными дефектами?

33. Что такое атмосферы Коттрелла?

34. Что такое источник Франка–Рида?

35. Что такое полные и частичные дислокации?

36. Что определяет энергетический критерий Франка?

37. В чем принципиальная разница между частичными дислокациями Шокли и Франка?

38. Что такое дефект упаковки?

39. Что такое барьер Ломмер–Коттрелла?

40. Что такое тетраэдр Томпсона и стандартная бипирамида?

Список использованной литературы

1. Новиков И. И., Розин К. М.. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. – М.: Металлургия, 1990. – 231 с.

2. Штремель М. А.. Прочность сплавов. Ч. 1, Дефекты решетки. – М.: Металлургия, 1982. – 277 с.

3. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. – М.: Изд-во иностр. литер., 1962. – 346 с.

4. Вопросы теории дефектов в кристаллах.//Сборник научных трудов. – М.: Наука, 1987. – 176 с.

5. Трушин Ю. В. Физическое материаловедение. – СПб.: Наука, 2000. – 286 с.

6. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. – М.: Мир, 1966. – 291 с.

7. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. – М.: Мир, 1974. – 496 с.

8. Фридель Ж. Дислокации. – М.: Мир, 1967. – 627 с.

9. Орлов А. И. Введение в теорию дефектов в кристаллах. – М.: Высшая школа, 1983. – 144 с.

10. Коттрел А. Теория дислокаций. – М.: Мир, 1969. – 95 с.