

# *Сплавы*

## Лекция 2

## Неупорядоченные сплавы

• Примесные атомы вместе с атомами кристалла (матрицы) образуют твердые растворы или сплавы. Различают два основных типа сплавов.

- 1. Сплав замещения** – в этом случае примесь занимает узлы самой решетки. При этом считается, что *примесные атомы должны быть близки по размерам к атомам матрицы*. Только при выполнении этого условия примесь может заместить атомы кристалла.
- 2. Сплав внедрения** образуется примесью, которая попадает в междоузельные положения кристалла. Обычно сплавы внедрения образуются легкими примесями: H, B, C, S, N. Например, сталь – раствор в железе углерода с концентрацией до 2%.
3. Помимо указанных выше двух типов однородных твердых растворов (сплавов) существует также третий тип – *растворы вычитания*.

### *Рассмотрим первый тип сплавов – раствор замещения.*

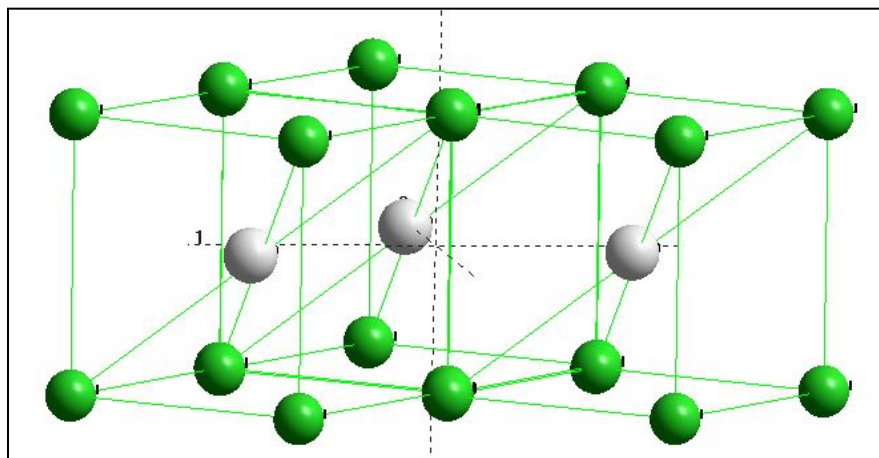
Атомы двух сортов занимают узлы единой кристаллической решетки. Пусть структура состоит из  $N$  узлов и  $N_A$  – число атомов типа А.

В неупорядоченных растворах замещения вероятность занятия произвольного узла для атомов каждого сорта пропорциональна концентрации  $C_A = N_A / N$  и не зависит от узла и его окружения соседей. Заселение узлов происходит по случайному закону (здесь использовано приближение *отсутствия корреляций, случайная засыпка*). При этом трансляционная инвариантность будет нарушена, в системе реализуется *ячеистый беспорядок*.

# Упорядоченные сплавы

## ТИПЫ РЕШЕТОК С УПОРЯДОЧЕНИЕМ

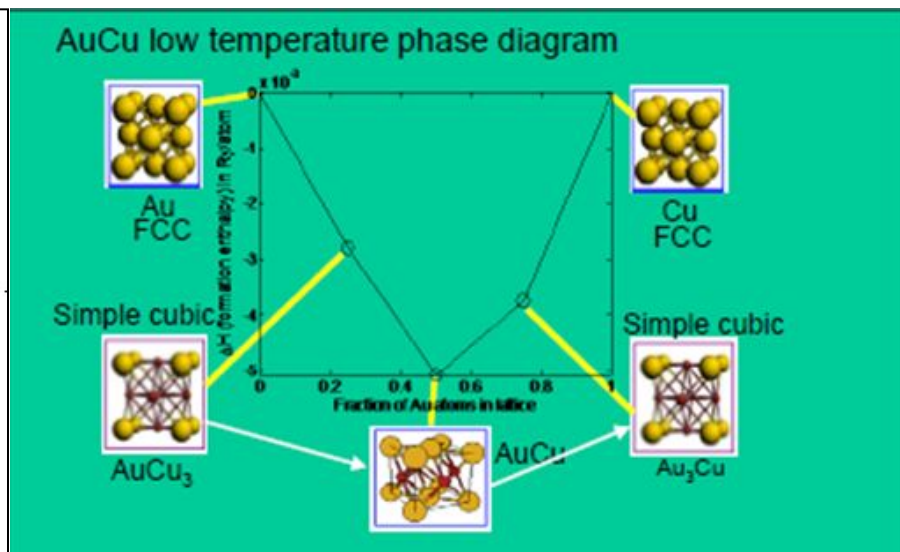
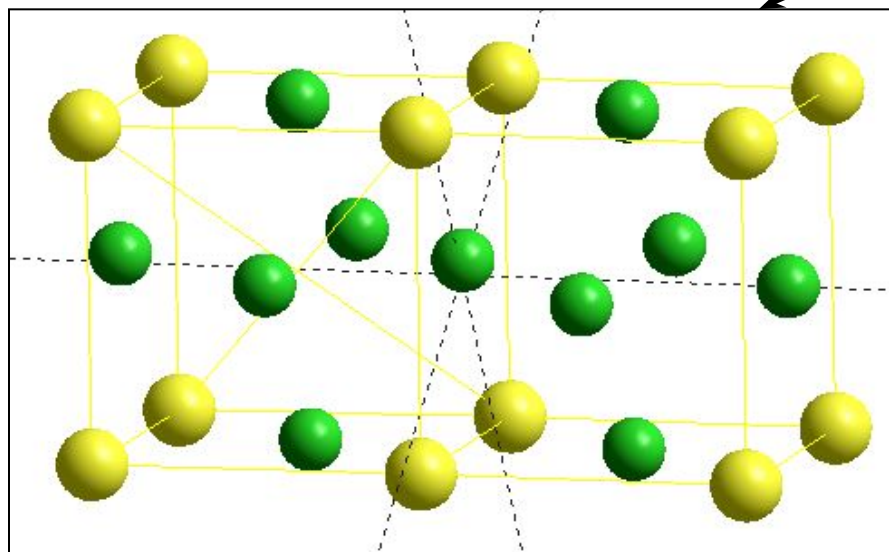
Рассмотрим несколько примеров кристаллических решеток реальных сплавов замещения.



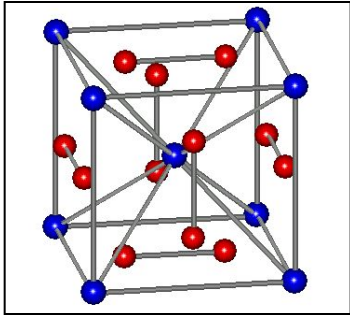
Структура сплав  $\beta$  - латуни (CuZn).  
Критическая температура упорядочения  
 $T \sim 600 - 700$  К.



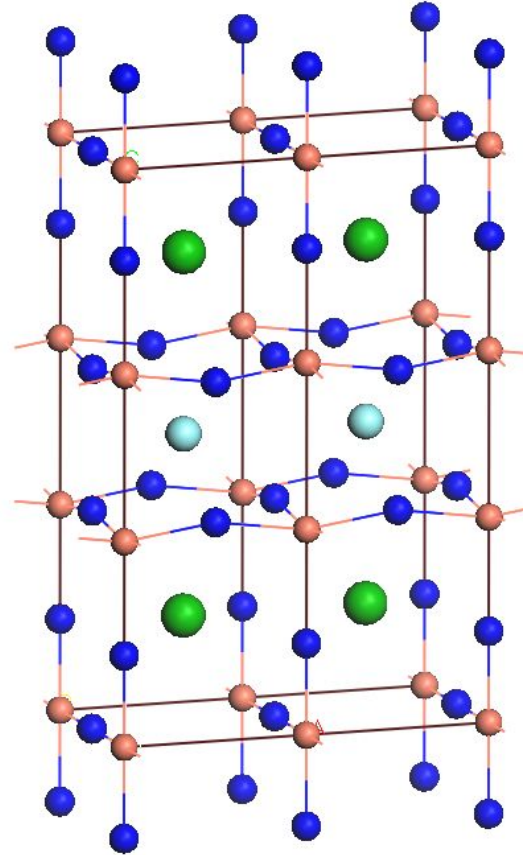
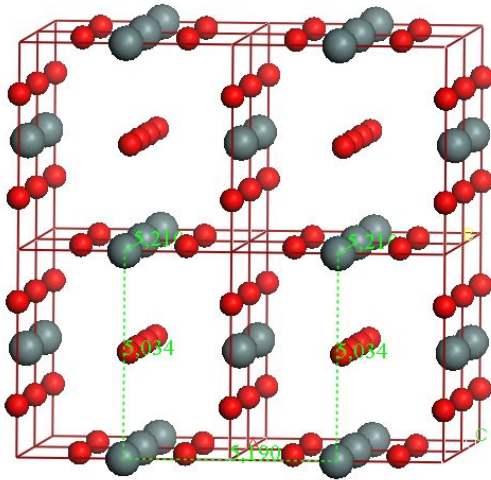
Структура сплава  $\text{AuCu}_3$ .



# Сверхпроводящие упорядоченные интерметаллиды и ВТСП



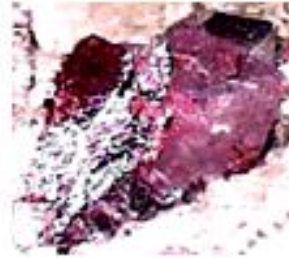
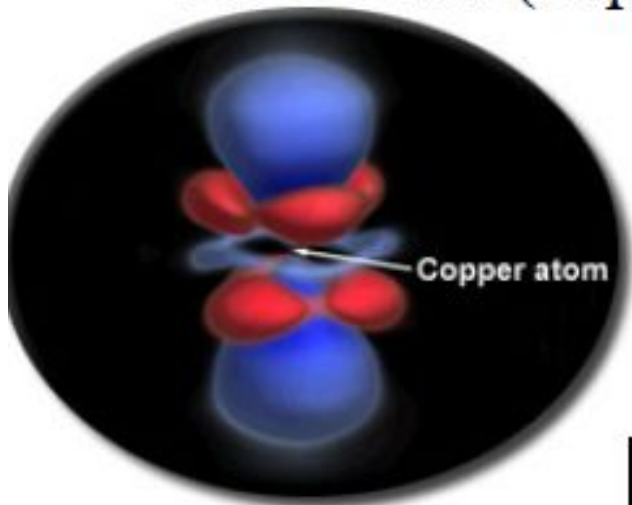
Соединения типа A15 –  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ .



Структура ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

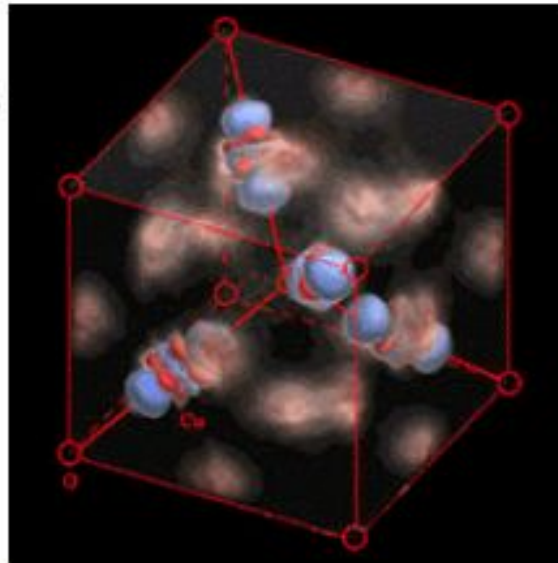
# Электронные связи в сверхпроводящих купратных оксидах

## Cu-O bond (experiments)

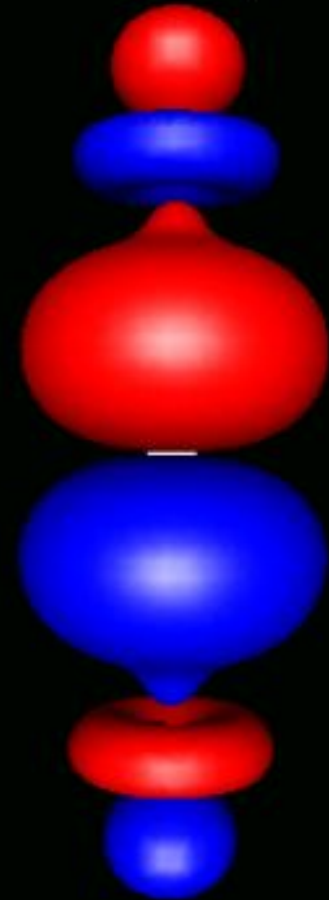


## Copper-Oxygen Bond in Cuprite

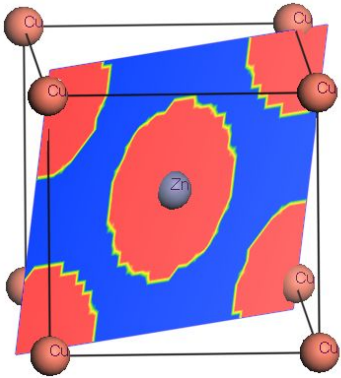
Zuo, Kim, O'Keefe and Spence  
Arizona State University/NSF



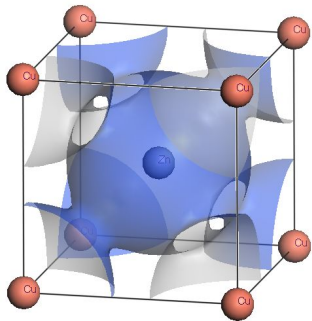
## Ti-O bond (theory)



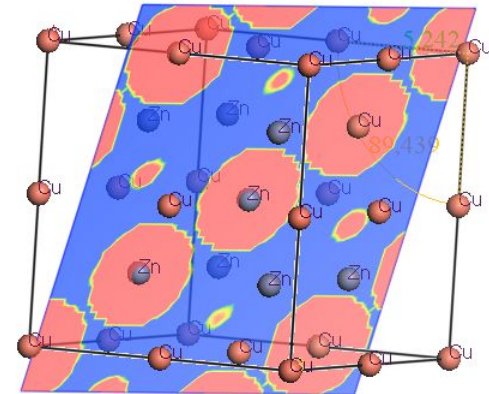
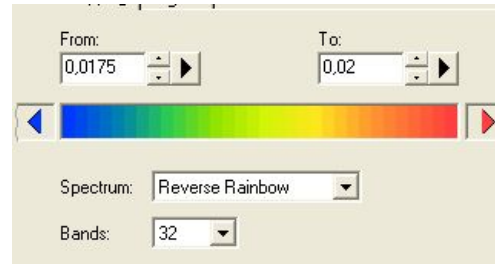
# Антисайт в упорядоченном сплаве CuZn



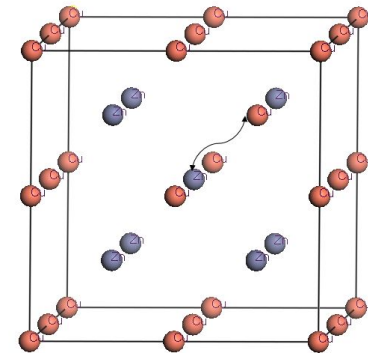
Распределение электронной плотности в элементарной ячейке CuZn



Уровень изображенных изоповерхностей =1.25



Распределение электронной плотности в идеальной ячейке CuZn и расширенной ячейке, содержащей антисайт. Представлена карта распределения электронной плотности в сечениях. Видны малые возмущения электронной плотности вблизи антисайта



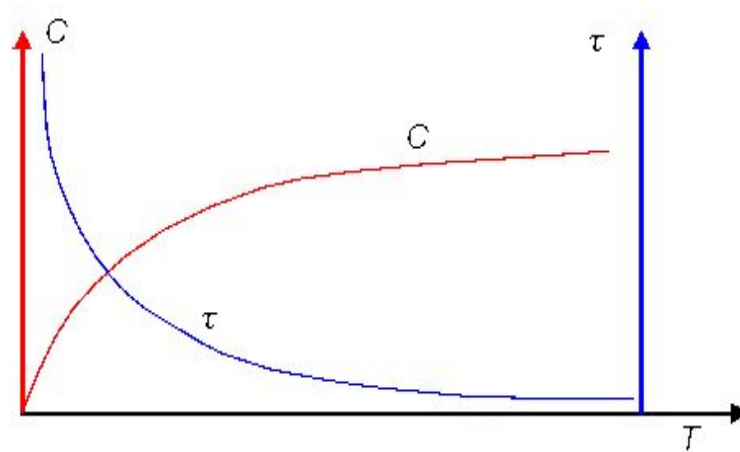
## *Сплавы замещения –*

**Упорядочение в сплавах замещения тесно связано со стехиометрическим соотношением компонент.** Только стехиометрический состав может перейти во вполне упорядоченное состояние без геометрических искажений. При охлаждении упорядочивающегося сплава А-В ниже температуры упорядочения в разных местах образца возникают центры зарождения упорядоченной фазы. Вырастая, они заполняют весь сплав. При этом в разных таких центрах, узлами законными для атомов А, могут стать узлы различных подрешеток. *В результате сплав будет разбит на области или домены, называемые «антифазными» доменами.*

**Сплавы внедрения** – реализуются обычно для систем с атомами, сильно различающимися по размерам (!!!). В кристалле каждая ячейка оказывается искаженной, таким образом, в системе возникает **топологический беспорядок**. При полном заполнении междоузельного пространства искажения исчезают, но возникающая решетка может иметь другие параметры. Однако и при неполном заполнении *возможно* пространственное упорядочение на междоузельных положениях.

**Растворы вычитания.** Характерным здесь является наличие пустых узлов (вакансий), которые появляются не в результате термического или внешнего воздействия, а являются **структурными элементами кристаллической решетки**.

При температуре равной нулю концентрация равновесных дефектов кристалла должна стремиться к нулю,  $\lim_{T \rightarrow \infty} C = 0$ . С ростом температуры возникают дефекты (за счет теплового возбуждения), со временем их концентрация выходит на значение, соответствующее равновесию при данной температуре. С понижением температуры концентрация дефектов уменьшается, однако и процессы релаксации резко замедляются, поэтому при низких температурах кристалл достаточно долго может содержать определенное количество **неравновесных дефектов**.



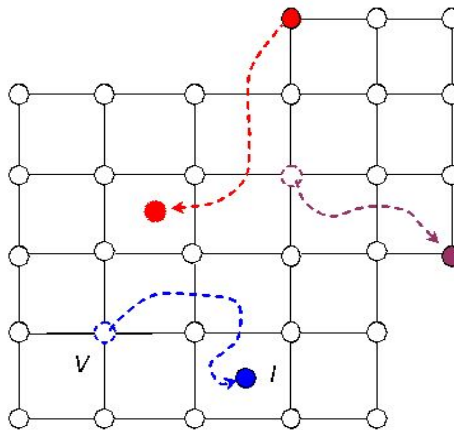
*Качественные температурные зависимости концентрации и времени жизни равновесных дефектов*



Существует множество процессов, при которых возникают точечные дефекты. Большинству прямых процессов рождения можно сопоставить обратные процессы рекомбинации.

В кристаллах возможны следующие процессы рождения дефектов:

1. Под воздействием тепловых колебаний решетки существует вероятность **выброса** атома из узла решетки. Образуется вакансия и междоузлие – **пара Френкеля**. Как отмечалось, если эти дефекты находятся внутри рекомбинационного объема, они рекомбинируют (атом сваливается обратно в узел) – «мигающие» коррелированные пары.



2. Возможно также и рождение дефектов с поверхности. *Этот процесс допускает неравенство концентраций точечных дефектов при условии сохранения числа атомов в системе.*

В описанных выше механизмах рождения дефектов речь шла о термоактивированных процессах. Появляющиеся в этих процессах дефекты оказываются равновесными. Помимо равновесных дефектов в кристалле могут возникать также и неравновесные дефекты. Приведем некоторые возможные способы создания неравновесных дефектов:

- закалка (резкое изменение температуры);
- пластическая деформация (перемещение дислокаций);
- *рождение дефектов под действием излучения.*

Обратные процессы:

- рекомбинация между точечными дефектами противоположного типа при их миграции;
- выход на сток, в том числе на дислокации и на поверхность;
- образование кластеров из дефектов одного типа (конденсация).

# Упорядочивающиеся сплавы

В упорядочивающихся сплавах появляется новый тип дефектов – **антисайт**. В кристалле упорядочивающегося сплава из двух сортов атомов  $A_m B_n$  существуют две подрешетки, заселенные соответственно атомами **A** и **B**.

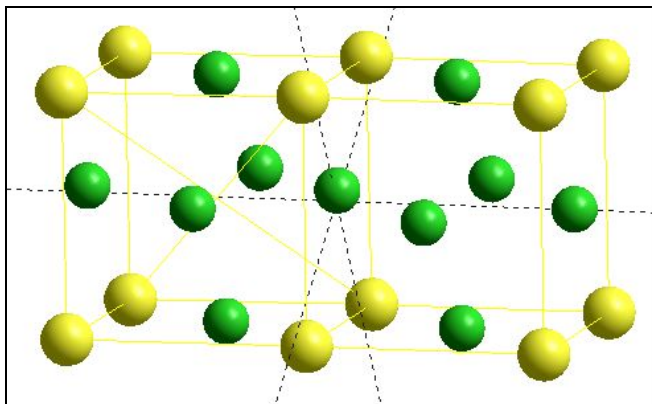
С ростом температуры атомы другого сорта появляются не на своей подрешетке. Их предельная концентрация может быть достаточно большой – порядка долей единицы.

**Упорядочивающийся сплав** – двух компонентный кристалл, обладающий следующими свойствами равновесного состояния:

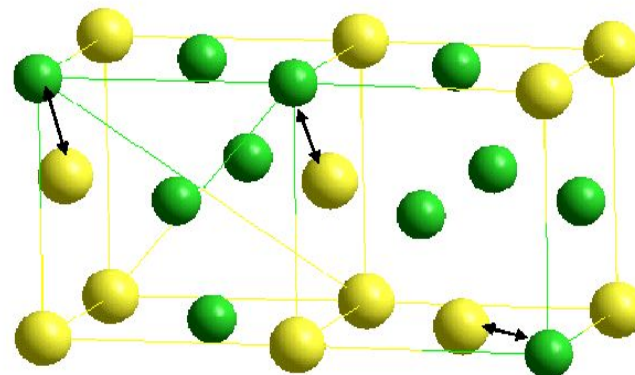
- При температуре равной нулю бинарная структура состоит из двух подрешеток, на каждой из которой свой тип атомов, следовательно, в системе реализуется полное упорядочение.

- При высоких температурах наблюдается полный беспорядок: атомы распределены хаотически.

- Остатки порядка сохраняются в промежуточном состоянии. В промежуточном состоянии только часть подрешетки заселена своими атомами. “Чужие” атомы – антисайты создают ячеистый беспорядок.



Упорядоченная структура  $\text{AuCu}_3$ .



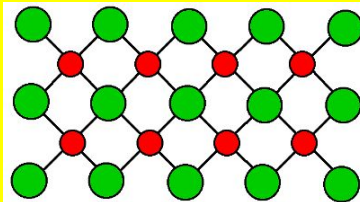
Частично разупорядоченная структура  $\text{AuCu}_3$ . Схематично показаны три пары узлов (стрелки), для которых атомы  $\text{Au} \leftrightarrow \text{Cu}$  поменялись местами.

Экспериментально переход можно наблюдать, например, по сверхструктурным рентгеновским линиям. О степени порядка можно также судить по теплоемкости кристалла. Скачок теплоемкости при переходе, по сути, есть вклад антисайтов в теплоемкость.

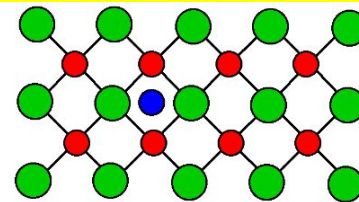
Процесс разупорядочения в кристалле может проходить неравномерно, есть режимы в которых по упорядоченной фазе проходит волна переупорядочения.

*Отметим следующий факт: чем больше разупорядочен кристалл – тем легче происходит его дальнейшее разупорядочение, и наоборот, чем больше степень порядка в кристалле – тем труднее этот порядок разрушить, т.е. переход порядок-беспорядок - кооперативное явление*

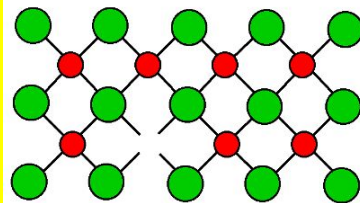
# ИТОГ:



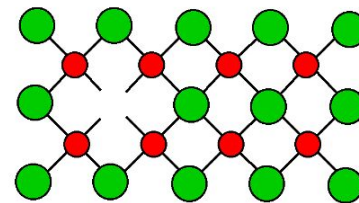
(a) perfect lattice



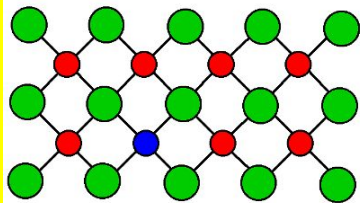
(b) interstitial impurity



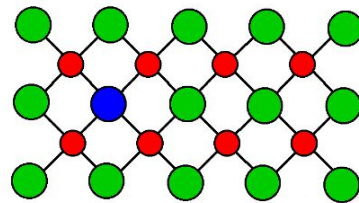
(c) cation vacancy



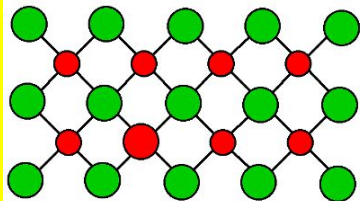
(d) anion vacancy



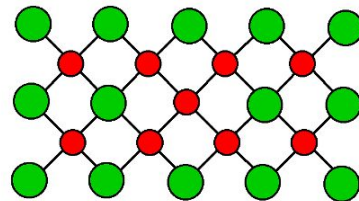
(e) substitution of cation



(f) substitution of anion



(g)  $B_A$  antisite defect



(h)  $A_B$  antisite defect

**Свободная энергия Гиббса** (или просто **энергия Гиббса**, или **потенциал Гиббса**, или **термодинамический потенциал** в узком смысле) — это величина, показывающая изменение энергии в ходе химической реакции и дающая таким образом ответ на принципиальную возможность протекания химической реакции; это термодинамический потенциал следующего вида:

$$G = U + PV - TS,$$

Энергию Гиббса можно понимать как полную химическую энергию системы (кристалла, жидкости и т. д.)

Понятие энергии Гиббса широко используется в термодинамике и химии.

Самопроизвольное протекание изобарно-изотермического процесса определяется двумя факторами: энтальпийным, связанным с уменьшением энтальпии системы ( $\Delta H$ ), и энтропийным  $T \Delta S$ , обусловленным увеличением беспорядка в системе вследствие роста ее энтропии. Разность этих термодинамических факторов является функцией состояния системы, называемой изобарно-изотермическим потенциалом или свободной энергией Гиббса ( $G$ , кДж)

### Определение

Классическим определением энергии Гиббса является выражение

$$G = U + PV - TS,$$

где  $U$  — внутренняя энергия,  $P$  — давление,  $V$  — объем,  $T$  — абсолютная температура,  $S$  — энтропия.

Дифференциал энергии Гиббса для системы с постоянным числом частиц, выраженный в собственных переменных — через давление  $p$  и температуру  $T$ :

$$dG = -S dT + V dP.$$

Для системы с переменным числом частиц этот дифференциал записывается так:

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN.$$

Здесь  $\mu$  — химический потенциал, который можно определить как энергию, которую необходимо затратить, чтобы добавить в систему ещё одну частицу.

### Связь с термодинамической устойчивостью системы

Покажем, что минимум потенциала Гиббса соответствует устойчивому равновесию термодинамической системы с фиксированными температурой, давлением и числом частиц.

Запишем обобщённое уравнение первого и второго начал термодинамики:

$$T dS \geq dU + p dV.$$

При  $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ,

$$d(U + pV - TS) \leq 0.$$

$$d(G) \leq 0.$$

Таким образом, в системе при постоянных температуре и давлении энергия Гиббса достигает минимального значения.

# Равновесная концентрация точечных дефектов в простых веществах

Будем считать, что рассматриваемый кристалл представляет собой чистый металл.

Предположим также, что вакансии рождаются независимо от междоузлий.

Для простоты примем сначала, что **давление равно нулю** и предположим, что **раствор вакансий слабый**, т.е. вакансии не взаимодействуют между собой.

Пусть величина энергии формирования вакансии  $E_v^f$

Тогда для слабого раствора можно записать, что энергия системы  $E = E_0 + n_v E_v^f$   
т.е. энергия оказывается аддитивной величиной.

Поскольку давление равно нулю, то подходящим термодинамическим потенциалом системы является свободная энергия

$$F(T, S) = E - T \cdot S$$

# Равновесная концентрация точечных дефектов в простых веществах

Пренебрегаем эффектом изменения колебательной энтропии в связи с введением дефектов, учтем только энтропию перемешивания системы

$$S = k \ln m$$

, где  $m$  – число возможных состояний при фиксированном количестве атомов и вакансий  $n_v$ .

$$m = \frac{(n_v + N_A)!}{n_v! N_A!}$$

$$F = E_0 + n_v E_v^f - kT \{ (n_v + N_A) [\ln(n_v + N_A) - 1] - n_v (\ln n_v - 1) - N_A (\ln N_A - 1) \}$$

$$\frac{\partial F}{\partial n_v} = 0 \quad n_v = (N_A + n_v) e^{-\frac{E_v^f}{kT}} \quad C_v^* = e^{-\frac{E_v^f}{kT}}$$

При температуре близкой к температуре плавления кристалла  $T_{\text{пл}} \approx 10^3$  К равновесная концентрация составляет величину  $C_v^* \approx 10^{-3} \div 10^{-4}$ .



# ДЗ

## Задача 1

Ввести в задачу о равновесной концентрации дефектов давление.

Подходящий потенциал -термодинамический потенциал  $\Phi = F + pV = F + P(V_0 + n_v \delta V_v^*)$ , где  $\delta V_v^* = \omega_0 + \delta V_v$ ;  $\omega_0$  – увеличение объема при переносе атома на поверхность,  $\delta V_v$  – объем, связанный с релаксацией решетки при приведении одной вакансии.

Оценить при каком давлении концентрация начнет изменяться?

## Задача 2

Концентрация вакансий мала и пусть давление вновь равно нулю. Учсть тот факт, что вакансии локально меняет спектр колебаний твердого тела.

Оценить изменение концентрации в рамках модели Эйнштейна.

## Задача 3

Рассмотрим теперь влияние наличия примеси на концентрацию вакансий. Имеем бинарный неупорядоченный сплав замещения АВ.

Построить график изменения концентрации вакансий от концентрации сплава.

# Пространственная неоднородность и зависимость от времени распределения

$$\frac{dn_V}{dt} = G_V - kn_V n_I + \nabla(D_V \nabla n_V) - \gamma_V (n_V - n_V^*)$$

$$\frac{dn_I}{dt} = G_I - kn_V n_I + \nabla(D_I \nabla n_I) - \gamma_I (n_I - n_I^*)$$

Здесь

– источники вакансий и междоузлий,

$G_{V,I}$  – коэффициенты диффузии вакансий и междоузлий,

$D_{V,I}$  – коэффициенты, описывающие уход вакансий и междоузлий на стоки,

$k$  – коэффициент рекомбинации дефектов.

## ПРИБЛИЖЕНИЯ:

1. растворы дефектов являются слабыми, т.е. дефекты не взаимодействуют;
2. флуктуации не учитываются – приближение среднего значения;
3. неоднородное распределение стоков и источников дефектов и их конкретная структура не рассматривается, не учтена также возможность насыщения стоков;
4. диффузионное приближение (пренебрежение неоднородностями на расстояниях меньших диффузионной длины);
5. не учитываются напряжения, создаваемые дефектами.

Энергетический баланс при создании дефектов и их рекомбинации

Поле внешних и внутренних напряжений в матрице и их влияние на диффузию и дрейф дефектов