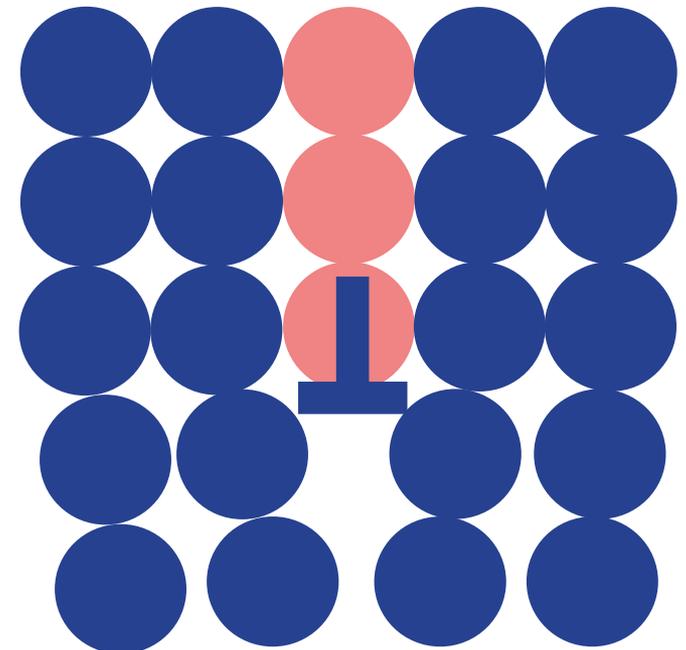
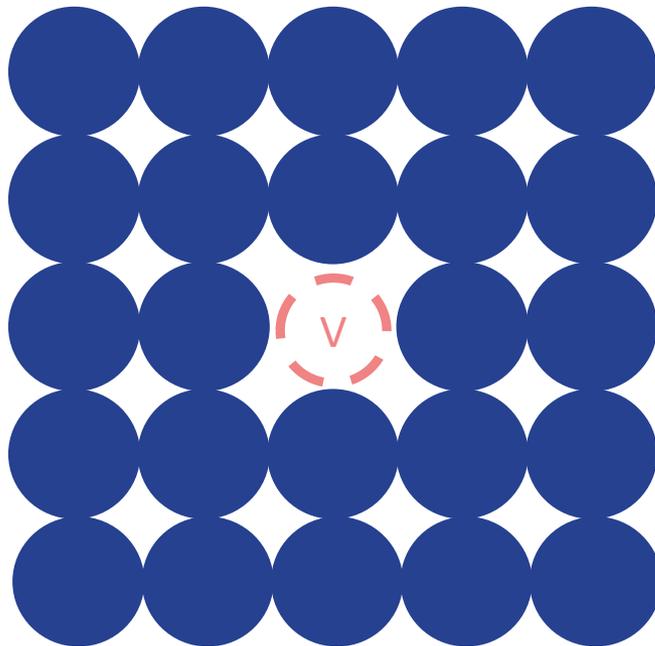
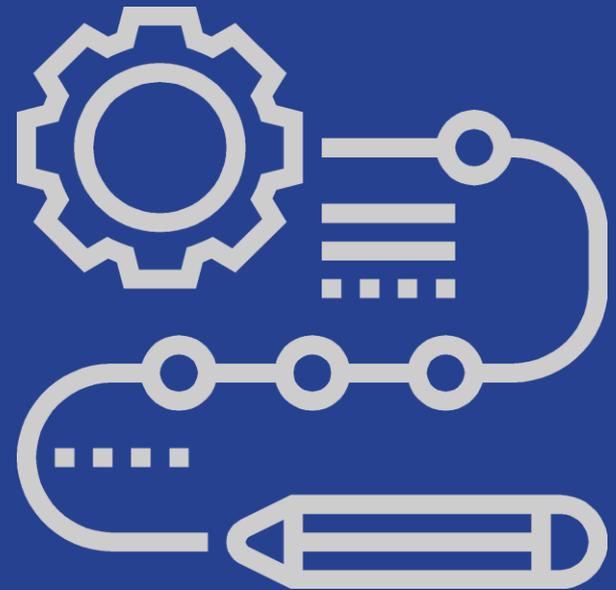


Моделирование дефектов: вакансии и дислокации

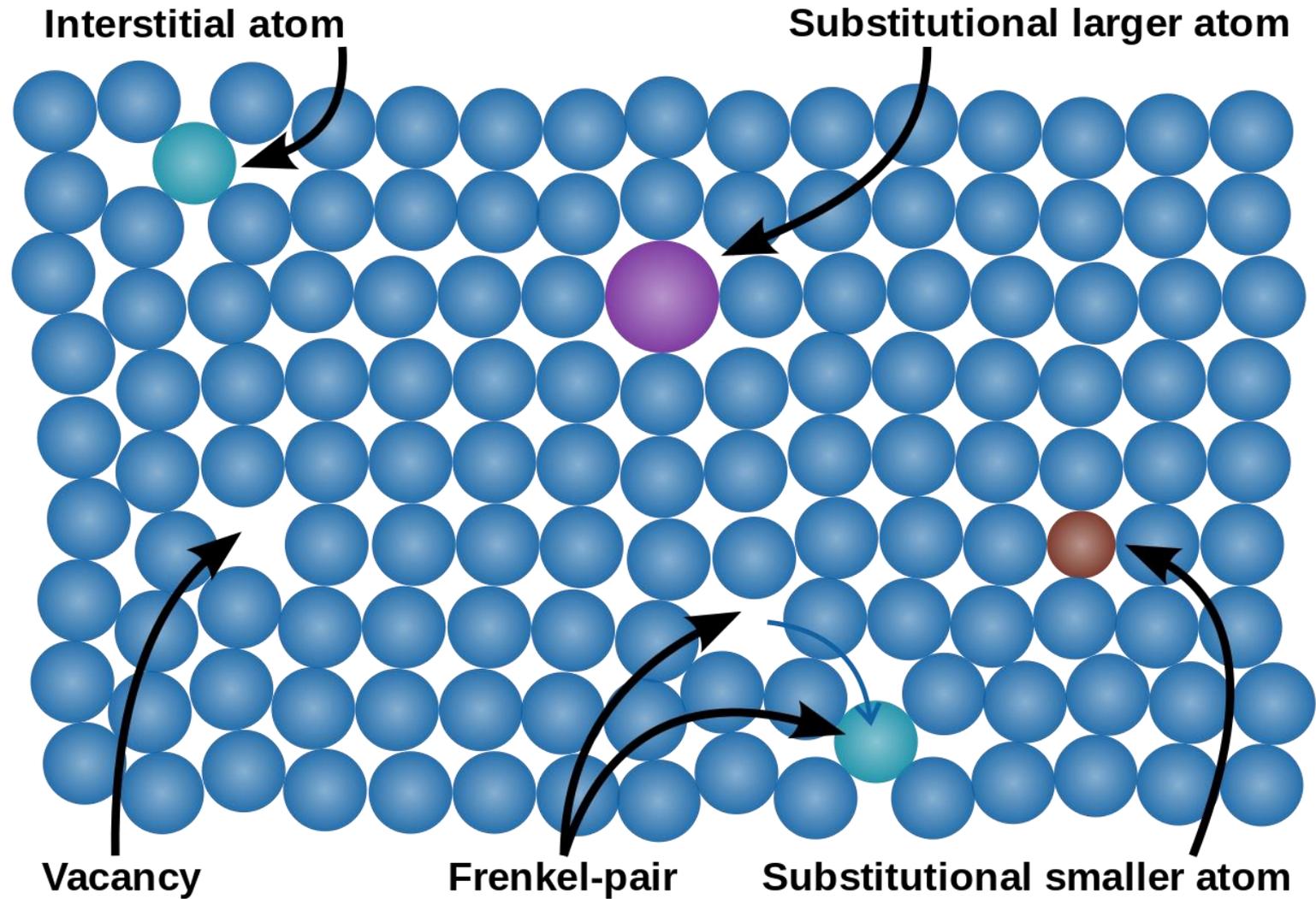


План

- Что такое точечные дефекты?
- Вакансии
- Частные примеры модельных расчетов
- Что такое дислокации?
- Дефекты упаковки
- Дислокации в МД
- Частные примеры модельных расчетов



Точечные дефекты



Точечные
дефекты

вакансии

примеры

дислокации

дефекты
упаковки

примеры

Точечные дефекты: определения

Дефектами кристалла называют всякое устойчивое нарушение трансляционной симметрии кристалла — идеальной периодичности кристаллической решётки.

Вакансия — дефект кристалла, представляющий собой узел, в котором отсутствует атом.

Собственный межузельный атом — атом основного элемента, находящийся в межузельном положении элементарной ячейки.

Примесный атом замещения — замена атома одного типа атомом другого типа в узле кристаллической решетки. В позициях замещения могут находиться атомы, которые по своим размерам и электронным свойствам относительно слабо отличаются от атомов основы.

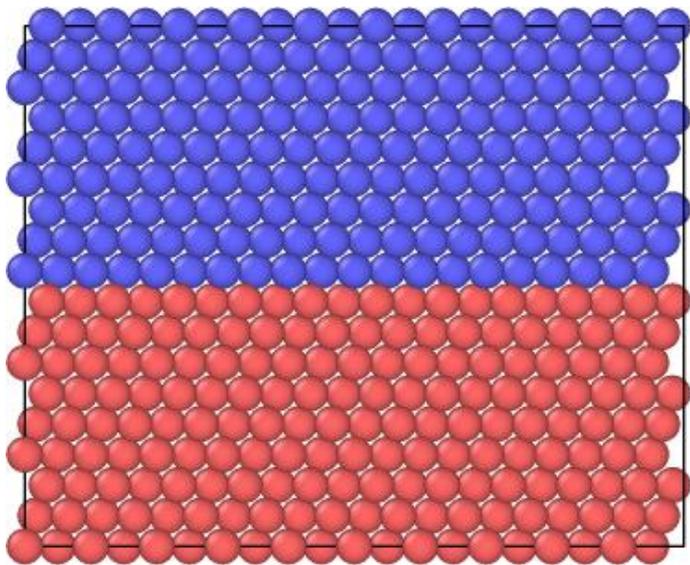
Примесный атом внедрения — атом примеси располагается в междоузлии кристаллической решетки. В металлах примесями внедрения обычно являются водород, углерод, азот и кислород. В полупроводниках — это примеси, создающие глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне, например, медь и золото в кремнии.

Необходимость изучения точечных дефектов

- Точечные дефекты играют важную роль в миграции атомов в твердом теле.
- В ГЦК металлах миграция вакансий – основной механизм самодиффузии.
- Образование сегрегаций обусловлено объемной диффузией, которая, в свою очередь зависит от количества вакансий и способности межузельного атома передвигаться по вакантным местам.
- Энергия образования вакансии – важный фактор в атомном движении и описывает диффузионную кинетику материала.
- Точечные дефекты влияют на механические свойства материала, его проводимость, подвижность носителей заряда и др.
- Точечные дефекты оказывают влияние на распространение трещины в материале.



Расчет энергии образования вакансий в ГЦК

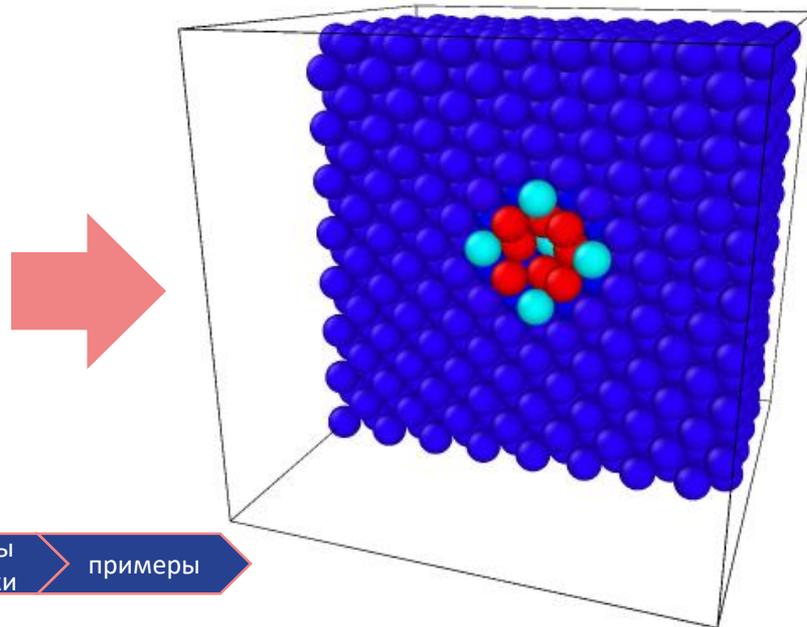


Cu хуз ориентация [100], [010], [001]
 $N_0 = 2048$ атомов, ПГУ

Ячейка моделирования в разрезе. Атомы окрашены в соответствии с энергией: красные показывают самую высокую энергию. 5 голубых - более низкую, они сместились в результате возникновения вакансии в процессе релаксации

- рассчитываем энергию идеального кристалла E_i .
- убираем из структуры один атом, релаксируем и рассчитываем энергию кристалла с вакансией E_f .
- рассчитываем энергию образования вакансии как

$$E_v^f = E_f - [(N_0 - 1)/N_0] * E_i$$



Точечные
дефекты

вакансии

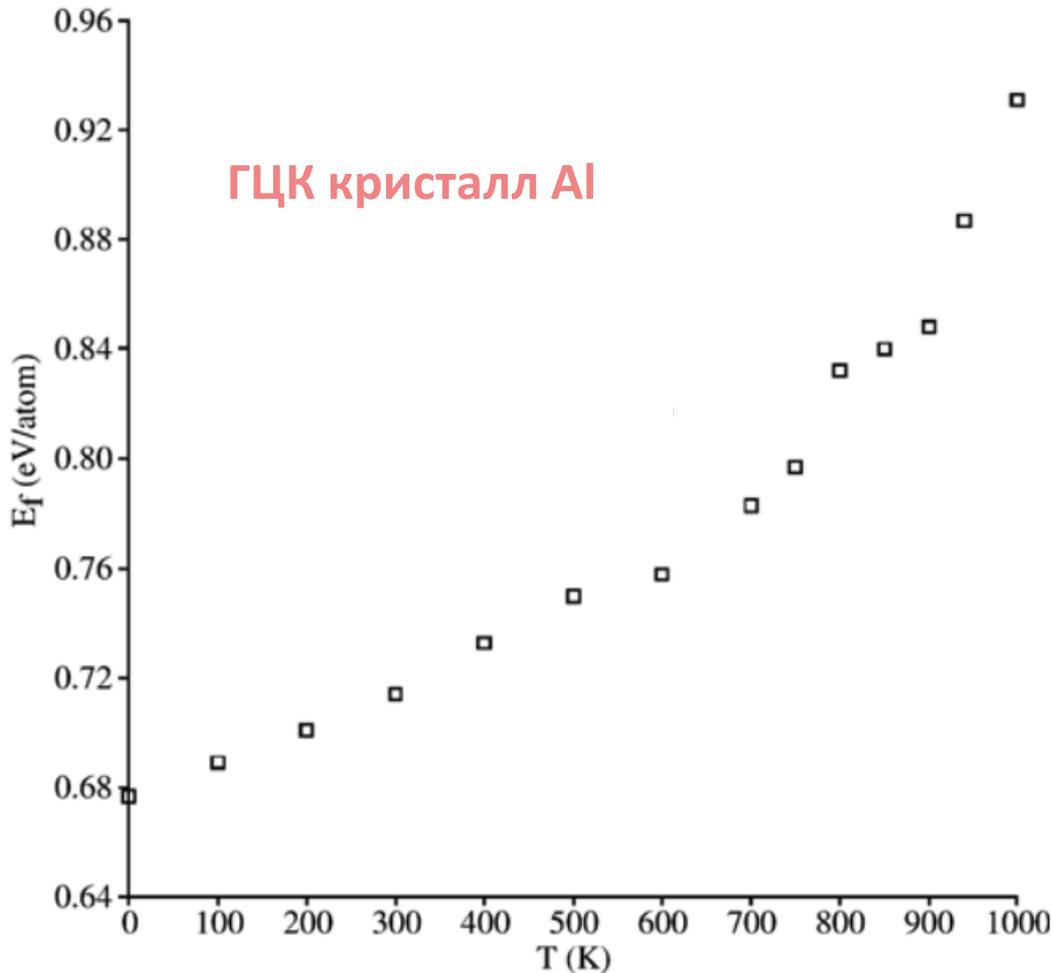
примеры

дислокации

дефекты
упаковки

примеры

Зависимость энергии образования вакансии от температуры



С ростом температуры энергия формирования вакансии в ГЦК кристалле растет и при $T = 800$ К становится равной около ~ 0.83 эВ/атом

Точечные
дефекты

вакансии

вакансии

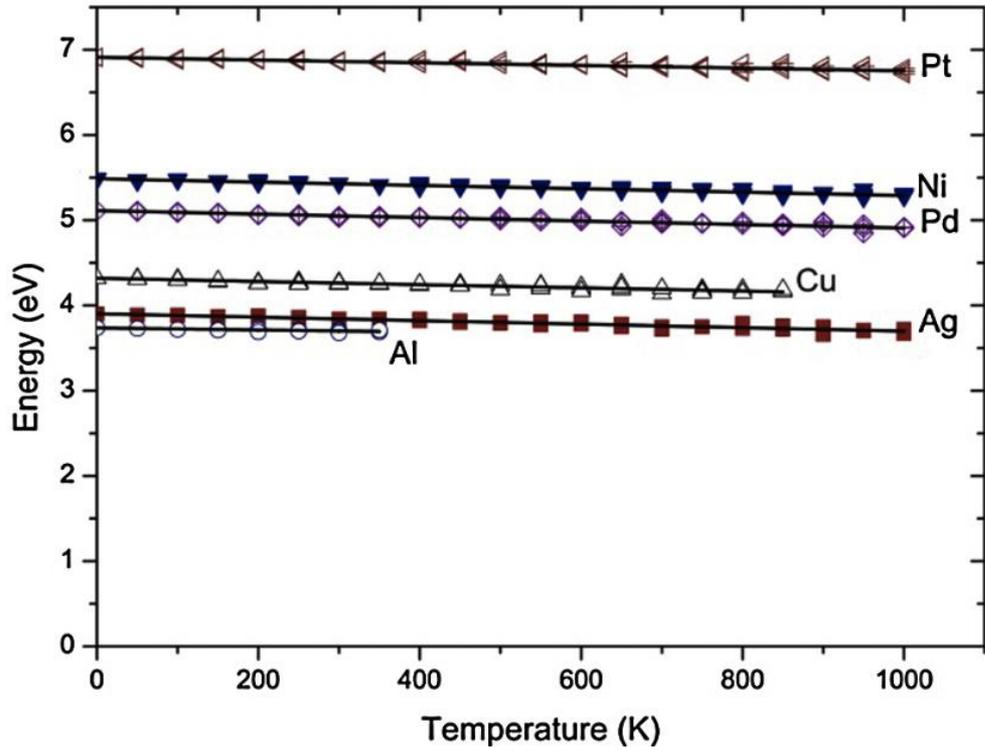
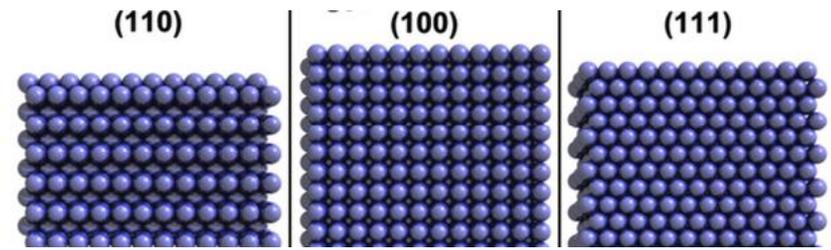
дислокации

дефекты
упаковки

примеры

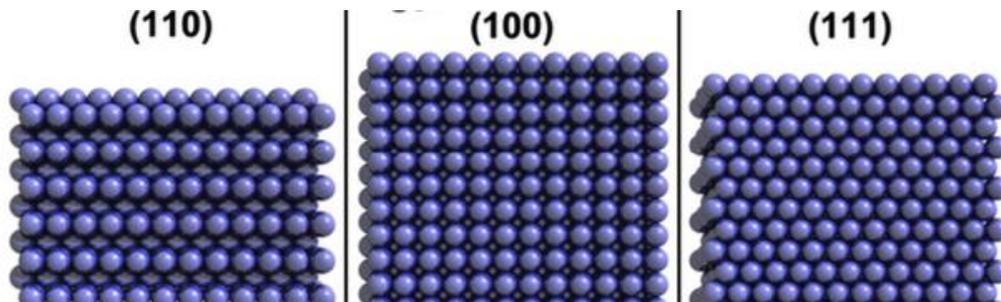
Зависимость энергии образования вакансии от ориентации кристаллографической плоскости

Энергия, которая необходима, чтобы удалить атом из центра кристалла, как функция температуры



Ориентация поверхности не влияет на энергию, необходимую для удаления атома из объема. Энергия извлечения уменьшается на 1% для Al; на 5% для Ag; на 3–4% для Cu, на 3,5% для Ni; на 4% для Pd и на 2% для Pt.

Зависимость энергии образования вакансии от ориентации кристаллографической плоскости

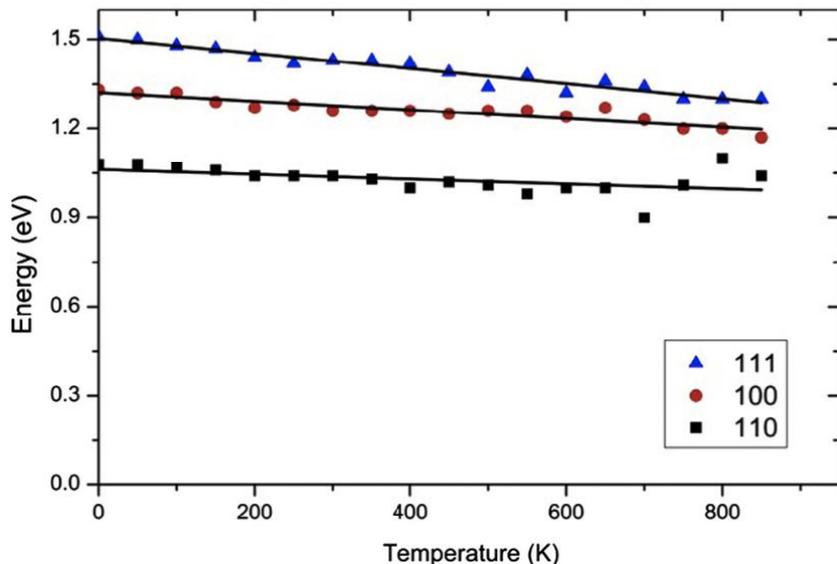


Удаление атома с поверхности. Энергия связи дополнительного атома с поверхностью в этом случае $E(111) < E(100) < E(110)$. При этом энергия образования вакансии на поверхности $E(111) < E(100) < E(110)$ при $T = 0\text{K}$.

Element	110 (eV)	100 (eV)	111 (eV)	Surface orientation independent (eV)
Al	0.59 ± 0.05 0.37 [5]	0.64 ± 0.02 0.50 [5]	0.78 ± 0.01 0.66 [5]	0.69 ± 0.03 [18] 0.68 [19] 0.56, 0.60, 0.73 [20] 0.66, 0.68 (experimental) [8]
Ni	1.38 ± 0.02	1.68 ± 0.01	1.91 ± 0.01	1.67, 1.78 [21] 1.43–1.94 [22] 1.55–1.88 (experimental) [22]
Cu	1.08 ± 0.02 1.07 [4]	1.33 ± 0.01 1.34 [4]	1.51 ± 0.01 1.54 [4]	1.29 ± 0.02 [23] 1.31 ± 0.05 (experimental) [24] 1.42 (experimental) [8]
Pd	1.49 ± 0.01	1.80 ± 0.01	2.09 ± 0.01	1.71, 1.70 [25] 1.44 [26] 1.85 (experimental) [8]
Ag	1.20 ± 0.01	1.47 ± 0.01 1.04 [27]	1.65 ± 0.01 0.9 [27]	1.16 ± 0.02 [23] 1.06, 1.13 [28] 1.31 (experimental) [8]
Pt	1.41 ± 0.07	1.59 ± 0.03	1.96 ± 0.02	1.68 [26]

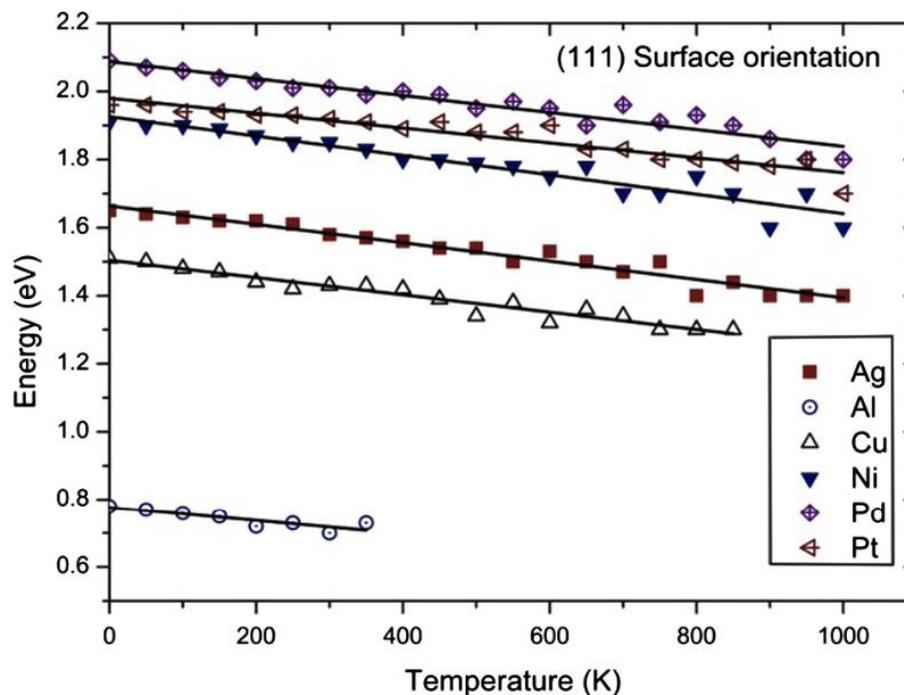
Зависимость от ориентации от температуры и кристаллографической плоскости

(c) Vacancy Formation Energy



Энергия образования вакансии на поверхности Cu
 $E(111) > E(100) > E(110)$.

Element	110 (%)	100 (%)	111 (%)
Al	8.5	4	6
Ni	9	9	15
Cu	4	12	15
Pd	10	9	12
Ag	4.5	13	17
Pt	10	7.5	12



Миграция вакансий

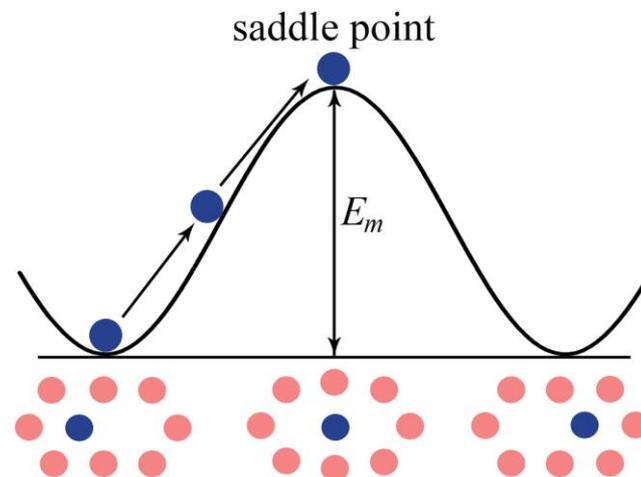
Энергия миграции точечных дефектов – один из важнейших параметров материала.

Энергия миграции вакансии – энергия, необходимая для перемещения вакансии в соседний узел кристаллической решетки.

Методы расчета

Метод 1

Определяется как разница между потенциальной энергией кристалла в равновесном состоянии и потенциальной энергии в точке с наибольшей потенциальной энергией (saddle point). В седловой точке энергия максимальна между двумя равновесными положениями вакансии. Чтобы мигрировать вакансии нужно преодолеть потенциальный барьер.



	Полная энергия решетки, эВ
Начальное состояние	-484,241
Седловая точка	-483,85

$$E_m = 0.391 \text{ эВ}$$

(для ГЦК кристалла)

Методы расчета

Метод 2

Скорость миграции вакансии пропорциональна

$$\exp(-E_m/kT),$$

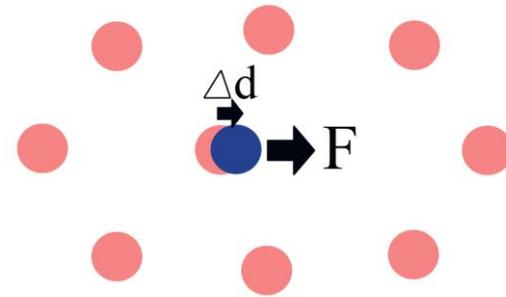
где k – константа Больцмана, T – температура. Следовательно можно рассчитать количество скачков вакансии при разных температурах и отсюда найти энергию миграции.

T, K	Количество прыжков
483,98	2,86
601,27	19,14
703,72	56,93
824,16	143,86
880,24	200,97

$$E_m = 0.394 \pm 0.009 \text{ эВ}$$

Метод 3

Процесс движения атома из одного положения равновесия в другое разделен на 20 равных частей и в каждый момент движения система релаксируется и рассчитывается сила, которая затрачена на сдвиг атома на Δd .



Энергия миграции вакансий рассчитывается как

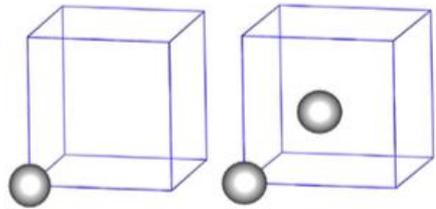
$$E_m = \sum F \Delta d,$$

где F – сила, действующая на атом и Δd – малое смещение.

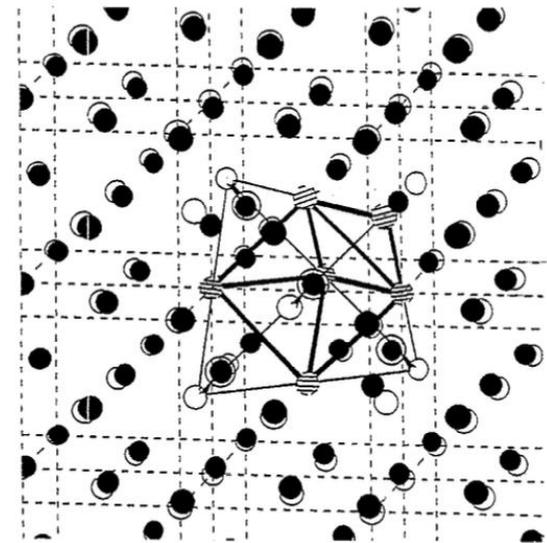
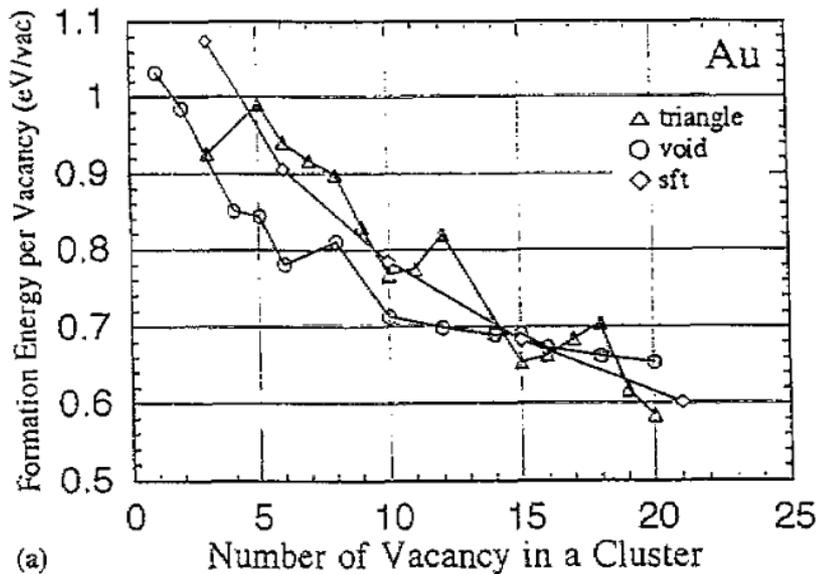
$$E_m = 0.392 \text{ эВ}$$

Вакансии. Энергия миграции

Метод 1:



	E_f вакансии, эВ	E_m вакансии, эВ	E_m бивакансии, эВ
Au	1.032	0.565	0.502
Ag	0.985	0.782	0.031
Cu	1.249	0.63	0.15
Ni	1.604	1.123	0.23
Al	0.711	0.602	0.035



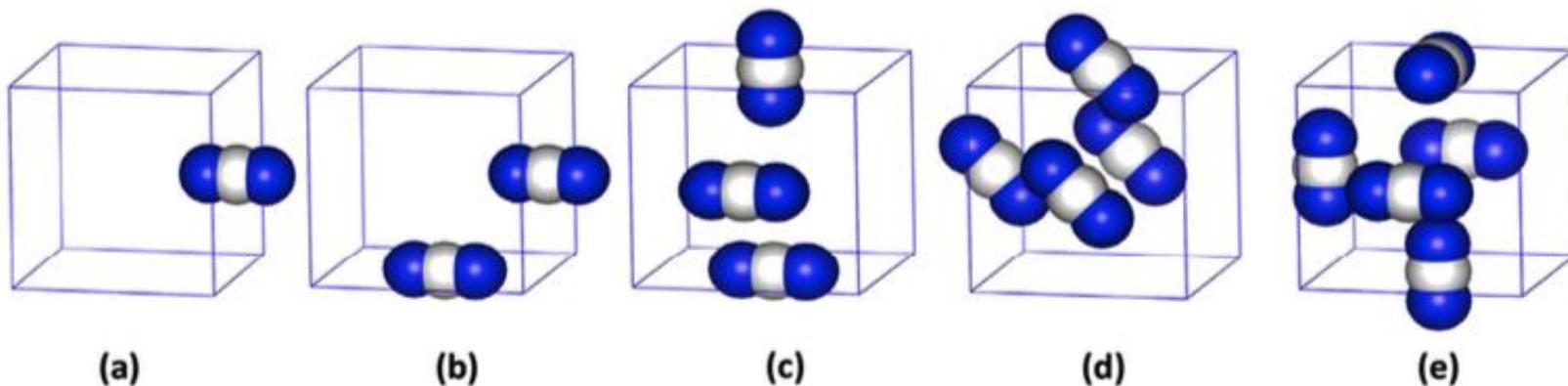
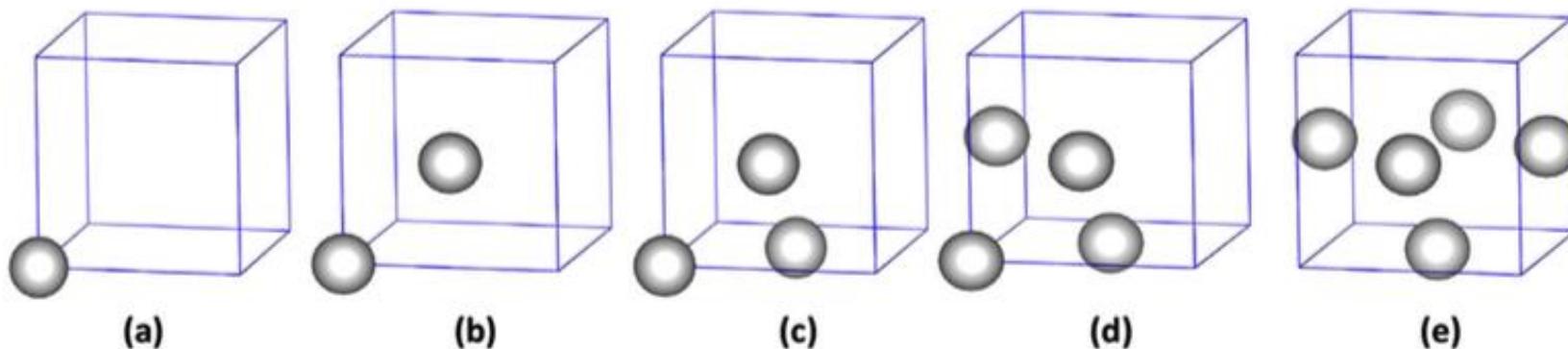
Атомы внедрения и вакансии



Interstitial atoms



Vacancies



Положения с наименьшей энергией в ГЦК решетке

Точечные
дефекты

Атомы
внедрения

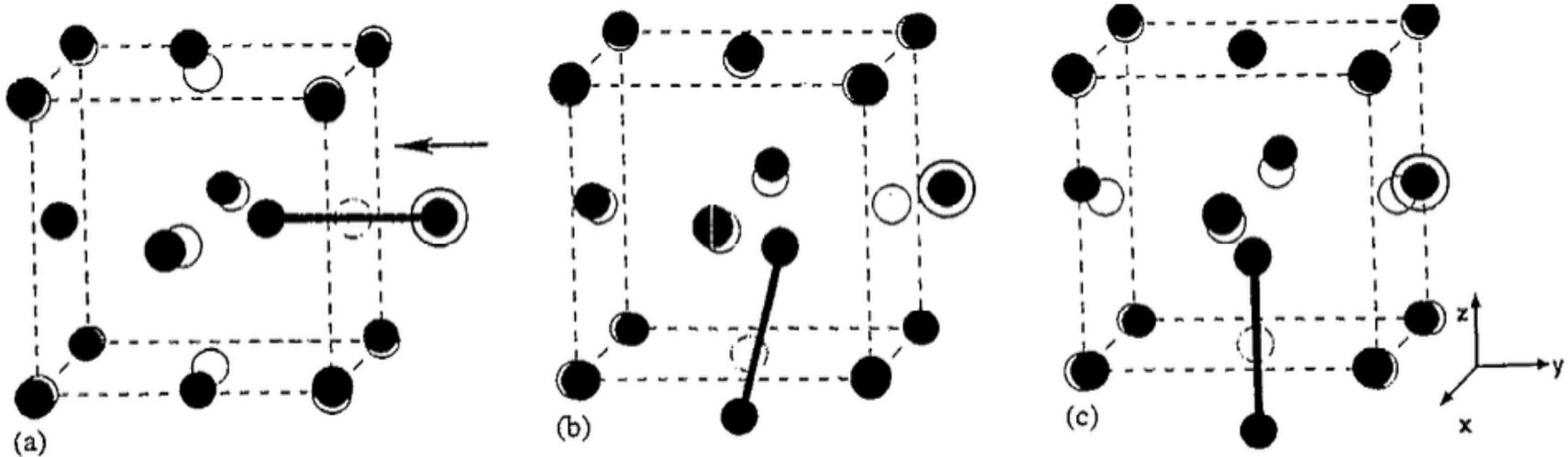
примеры

дислокации

дефекты
упаковки

примеры

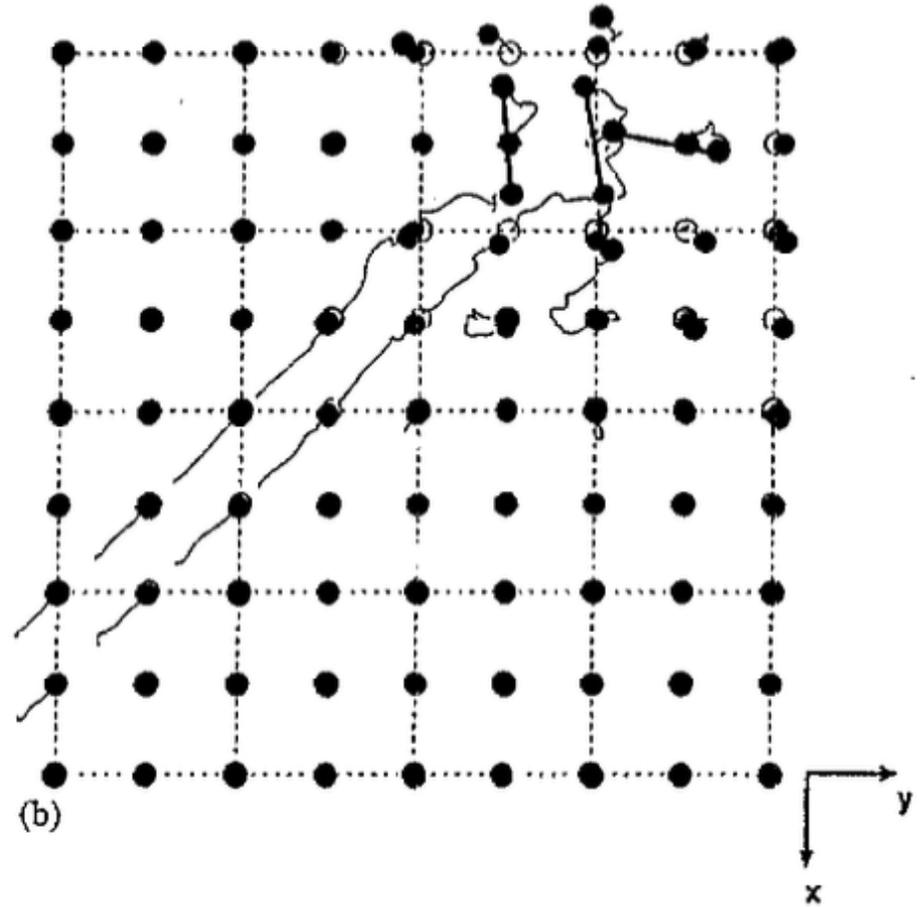
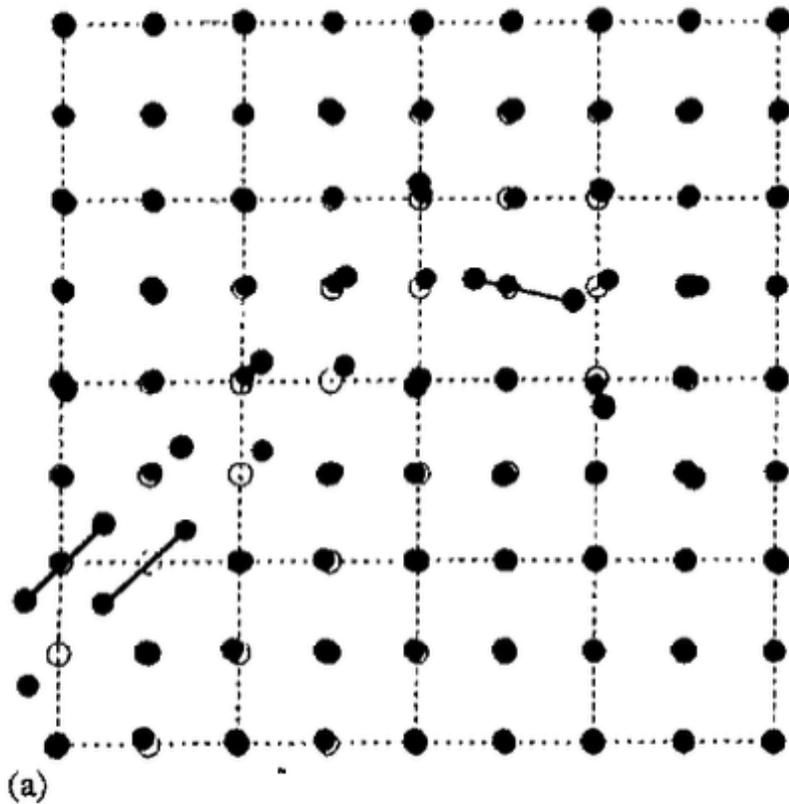
Атомы внедрения



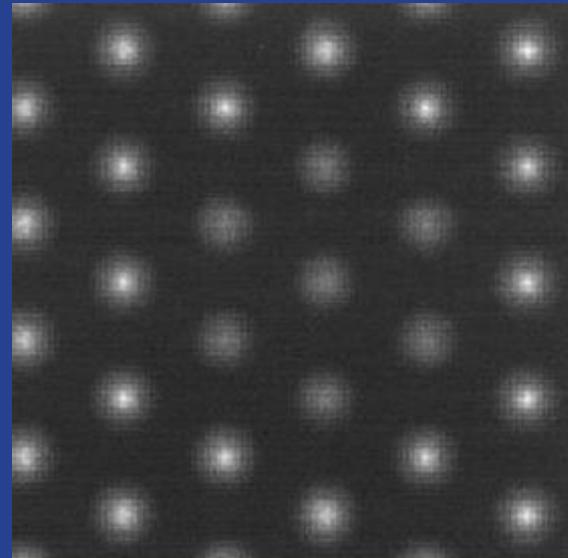
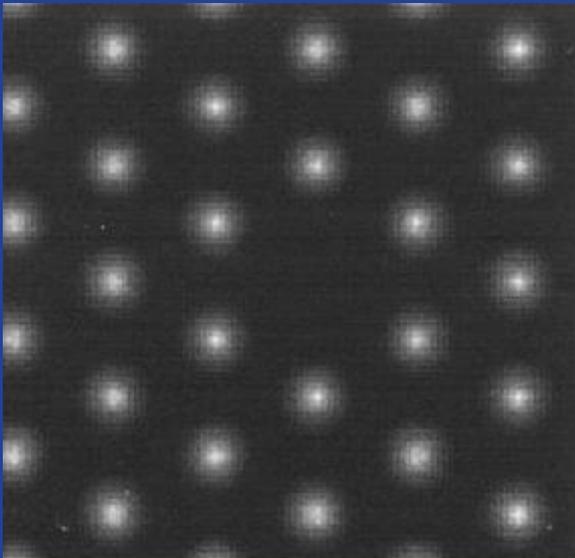
Миграция дефекта $\langle 100 \rangle$

	$E_f \langle 100 \rangle$, эВ	E_f октаэдр., эВ	$E_f \langle 110 \rangle$, эВ	E_m , эВ
Au	2.56	2.88	2.68	0.059
Ag	3.44	3.62	3.7	0.087
Cu	2.73	2.88	2.91	0.081

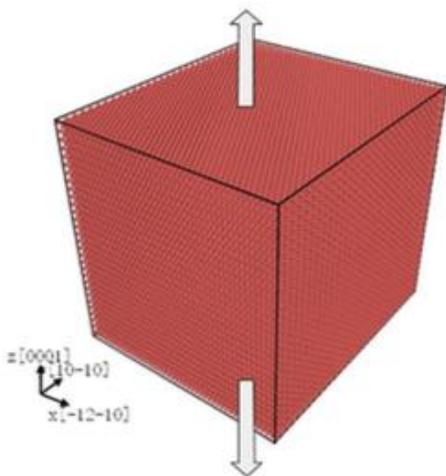
Миграция атомов



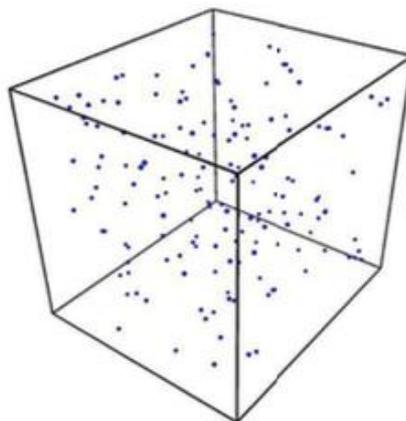
Точечные дефекты: частные примеры



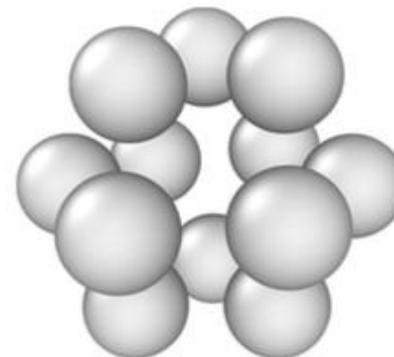
Влияние на механические свойства



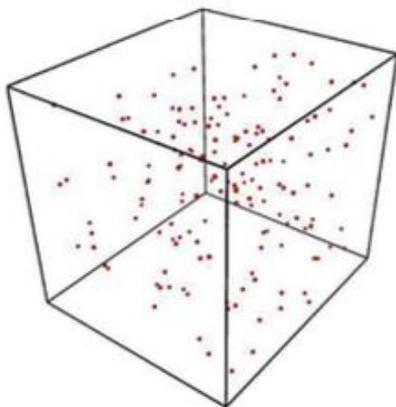
(a) pure Zr



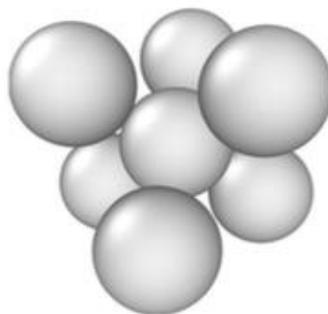
(b) with vacancy



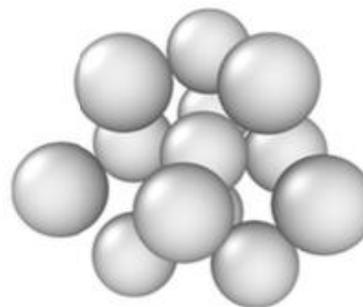
(c) vacancy



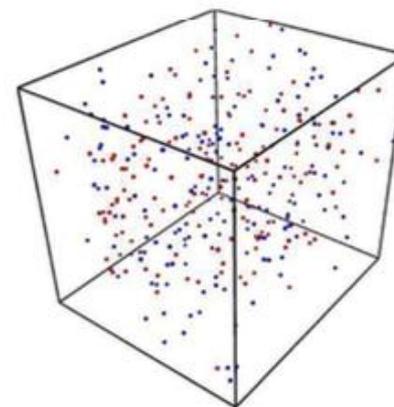
(d) interstitials



(e) at site O



(f) at site BO

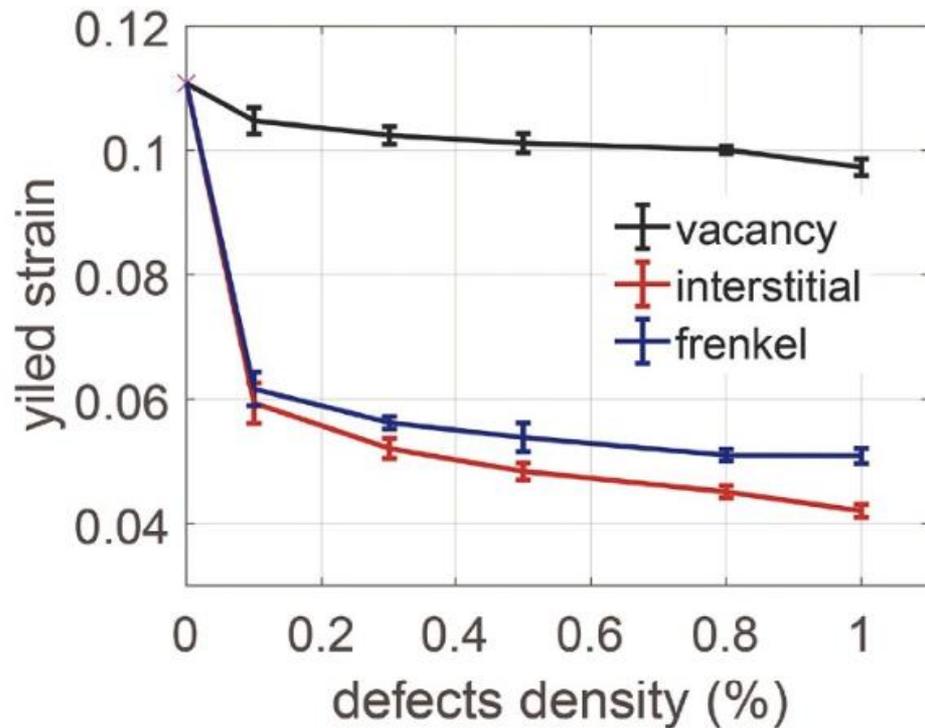
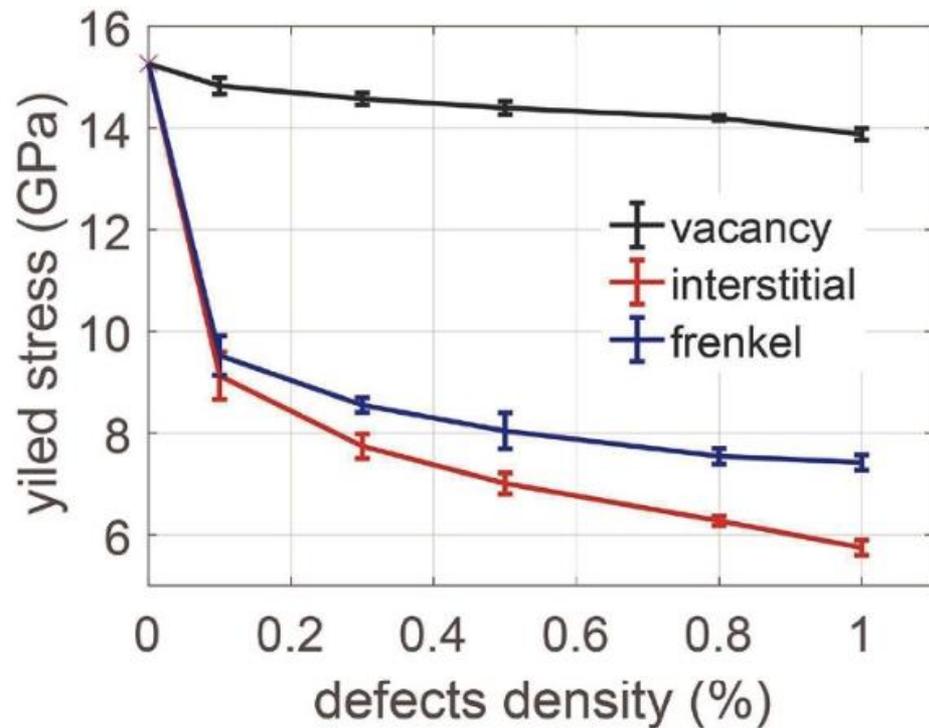


(g) Frenkel pair

Влияние на механические свойства

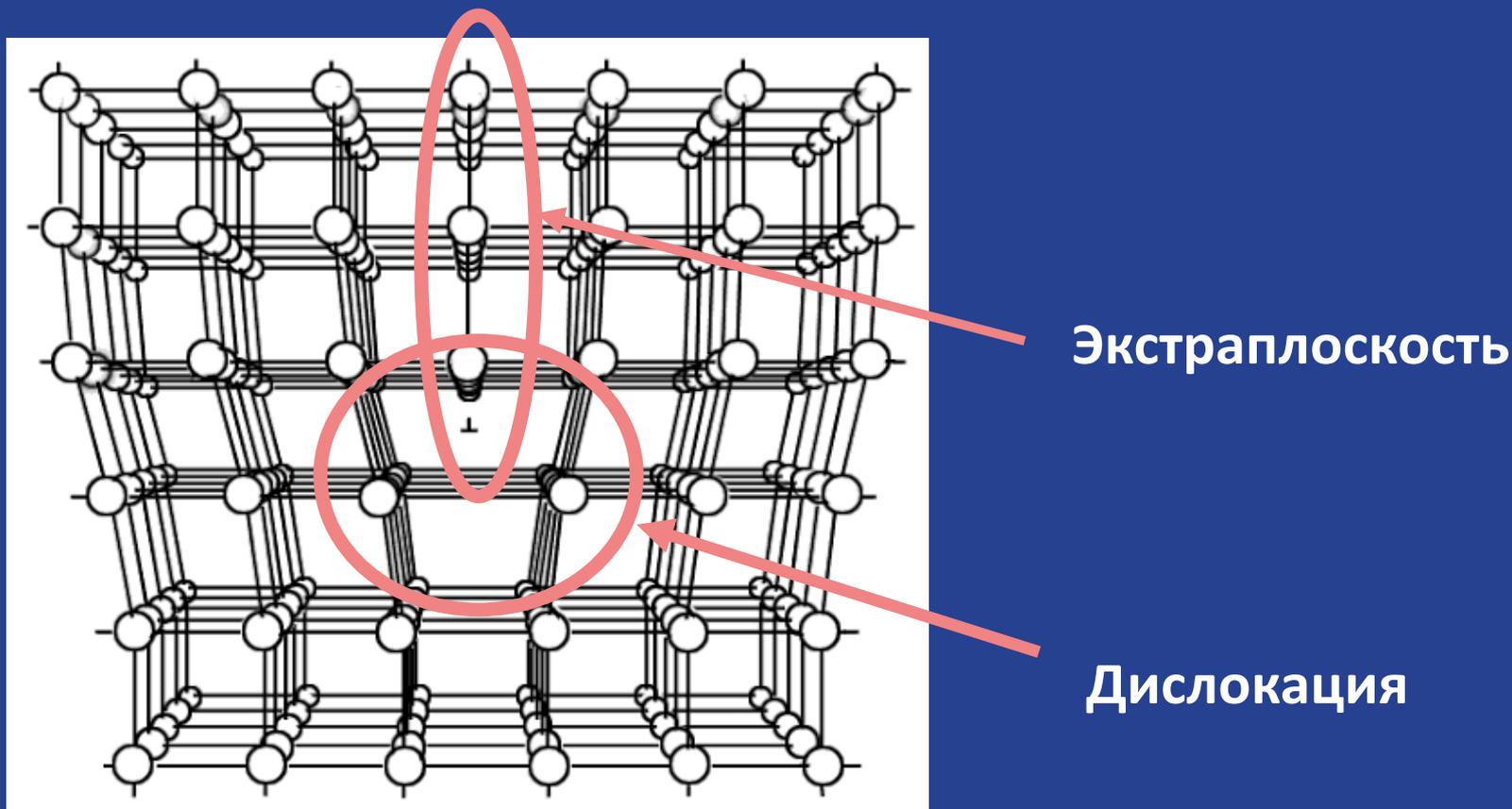
- For all of the point defects studied, the tensile strength decreases with the increase of the defect concentration.
- Point defects do not affect the Young's modulus of Zr, because the slopes of the stress-strain curves are almost the same in the elastic region. However, previously it was claimed that Young's modulus decreases with the increase of vacancy concentration. The differences may result from the different computational methods.
- Vacancies slightly affect the stress-strain curves. Interstitials and the Frenkel pairs decrease the tensile strength dramatically and change the stress-strain curves seriously.
- Although both of the interstitials and the Frenkel pairs drop the tensile strength, their strengths are similar.
- Vacancies do not change shape of the stress-strain curves and the stress drops suddenly after the ultimate strength. While the interstitials and Frenkel pairs change the stress-strain curves dramatically, which are wavelike.

Влияние на механические свойства



Дислокации

Дислокация — линейный дефект или нарушение кристаллической решётки твёрдого тела. Наличие дислокаций существенно влияет на механические и другие физические свойства твёрдого тела.

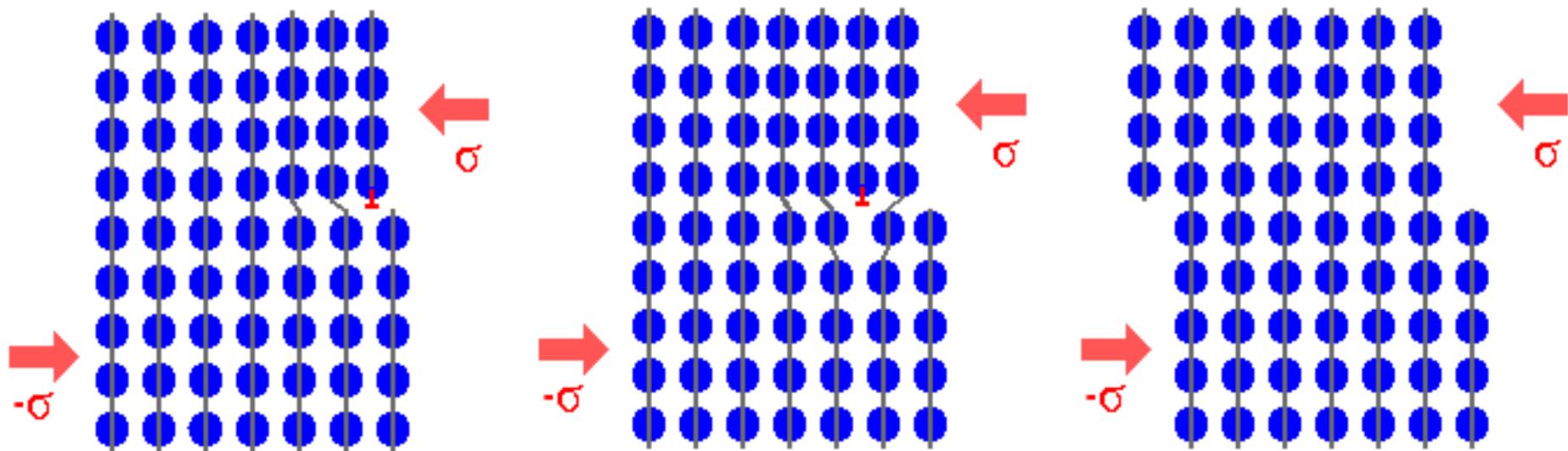


Необходимость изучения дислокаций

- Дислокация – главная движущая сила пластической деформации.
- Взаимодействие дислокаций приводит к формированию других дефектов кристаллической структуры – вакансий, ГЗ и др.
- Необходимость понимания поведения дислокаций – зарождения, аннигиляции, диссоциации, взаимодействий с другими дефектами
- Дислокации участвуют в процессе разрушения материала, отжига и рекристаллизации
- Дислокации влияют на механические свойства материала, прочность и пластичность.
- Без сформировавшихся представлений о дислокациях сложно анализировать дефекты упаковки.



Процесс образования дислокации под действием сдвигающих напряжений



Точечные
дефекты

вакансии

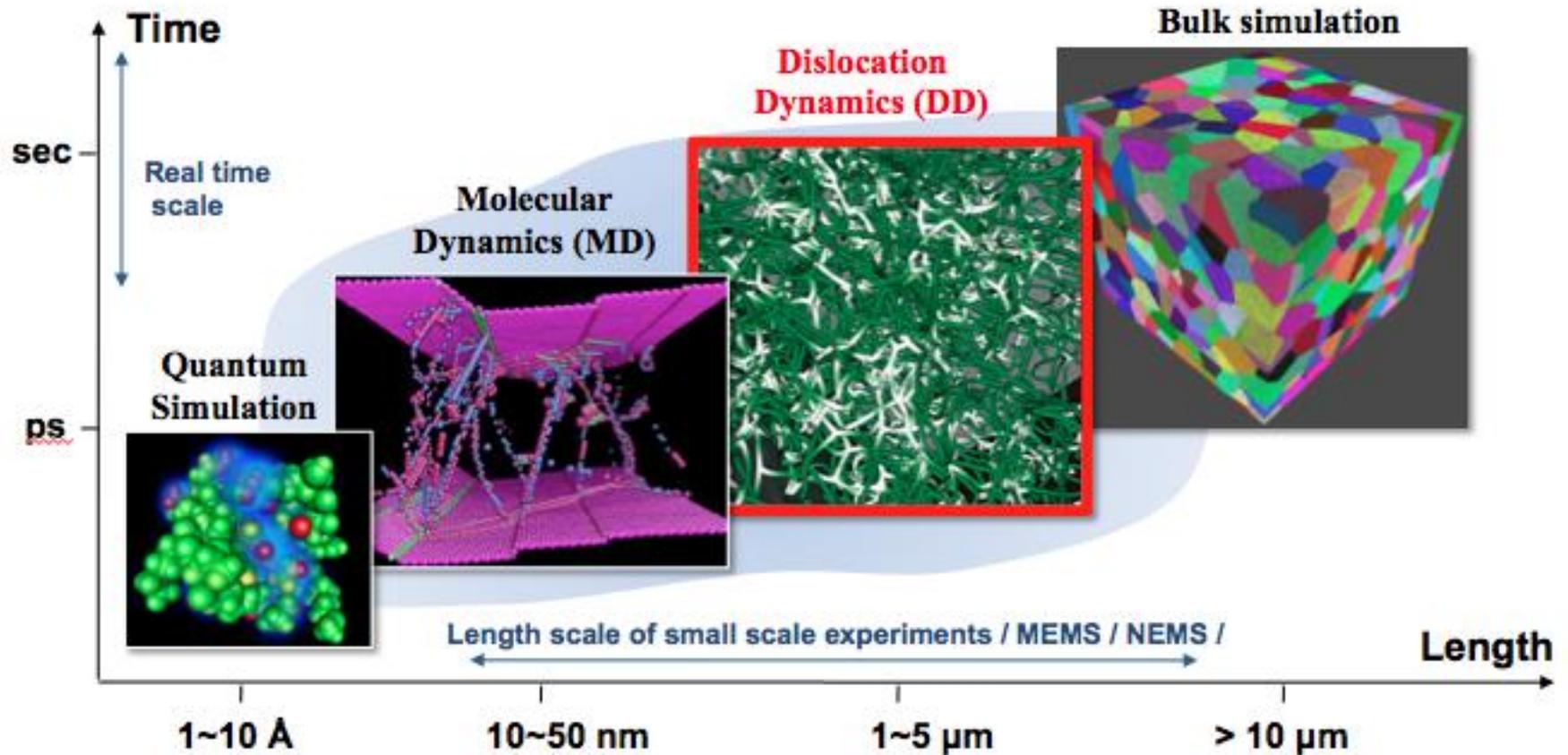
примеры

дислокации

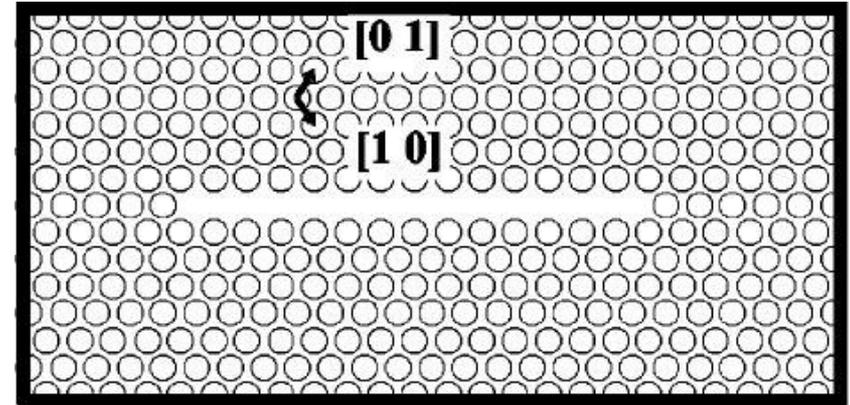
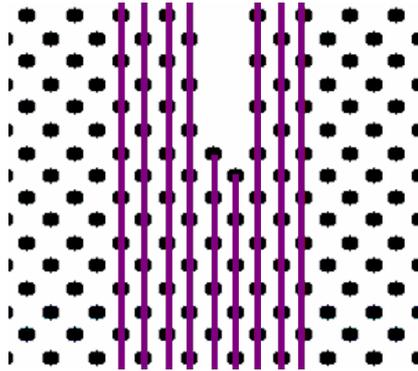
дефекты
упаковки

примеры

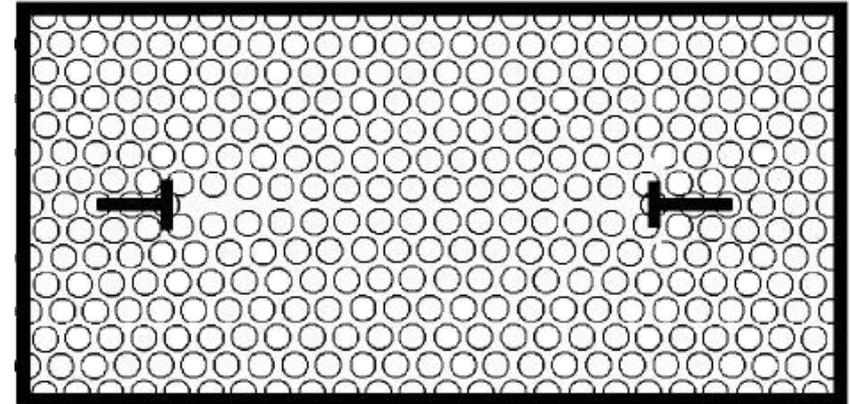
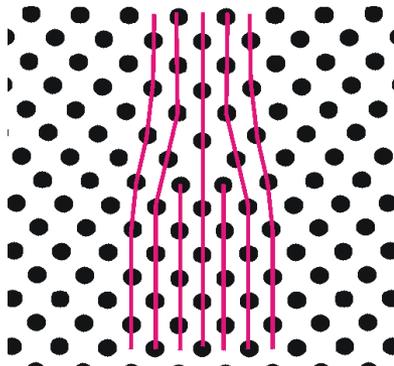
Методы моделирования дислокаций



Дислокация в МД



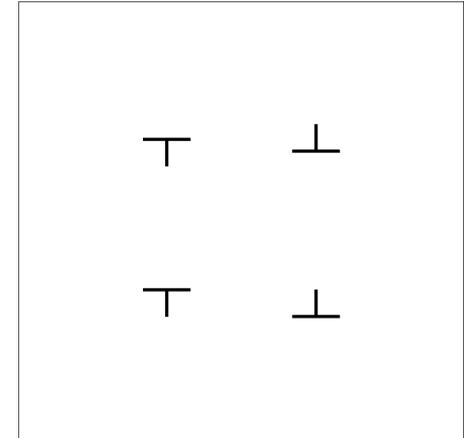
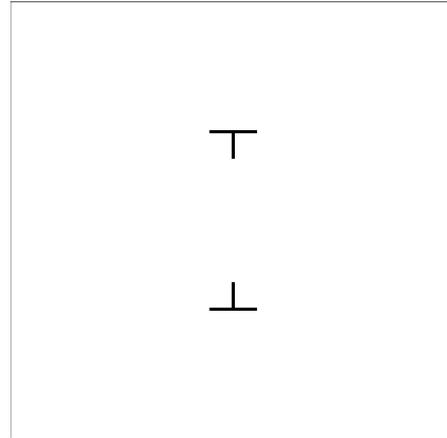
До релаксации



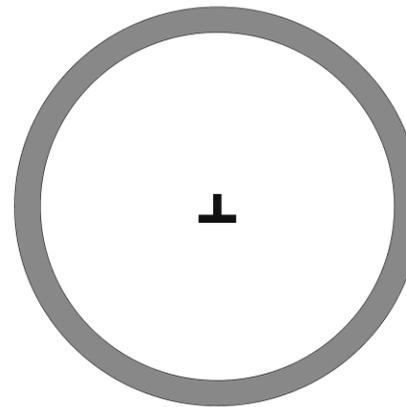
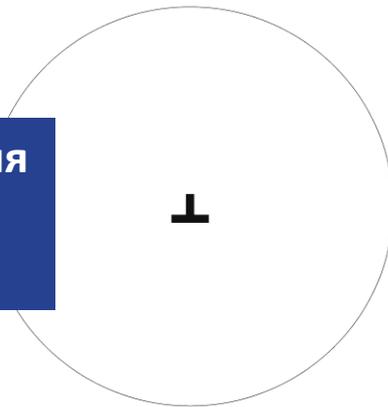
После релаксации

Граничные условия

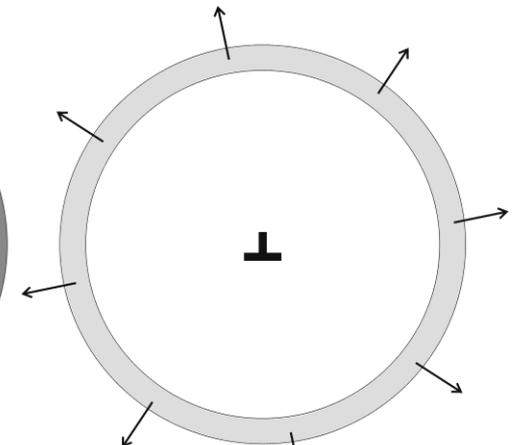
Системы дислокаций,
допускающие
периодические
граничные условия



Граничные условия
для одиночной
дислокации



$\varepsilon(x, y)$



$\sigma(x, y)$

Точечные
дефекты

вакансии

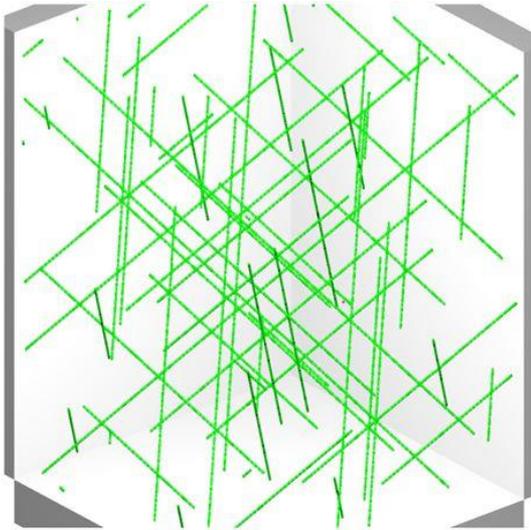
примеры

дислокации

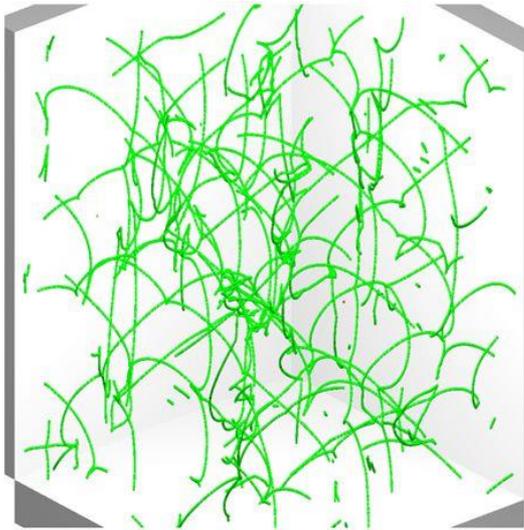
дефекты
упаковки

примеры

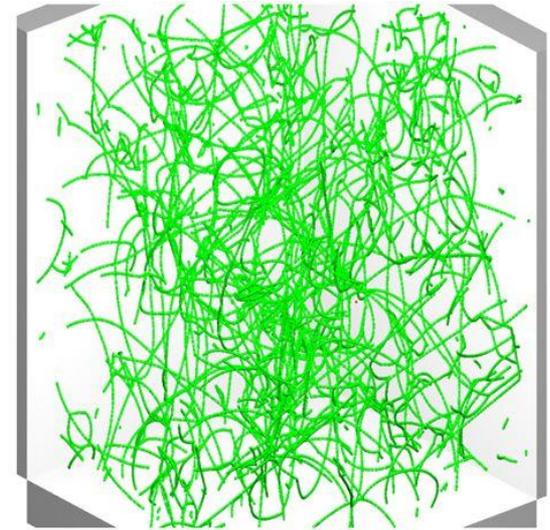
Дислокации в МД



a) $\varepsilon = 0 \%$



b) $\varepsilon = 0.31 \%$



c) $\varepsilon = 0.63 \%$

Точечные
дефекты

вакансии

примеры

дислокации

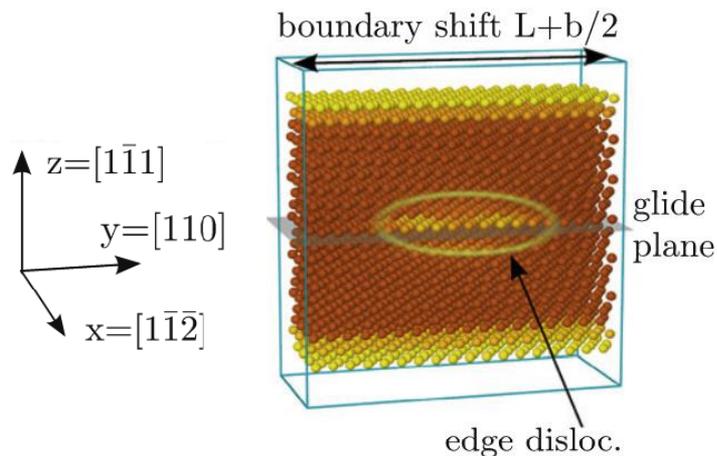
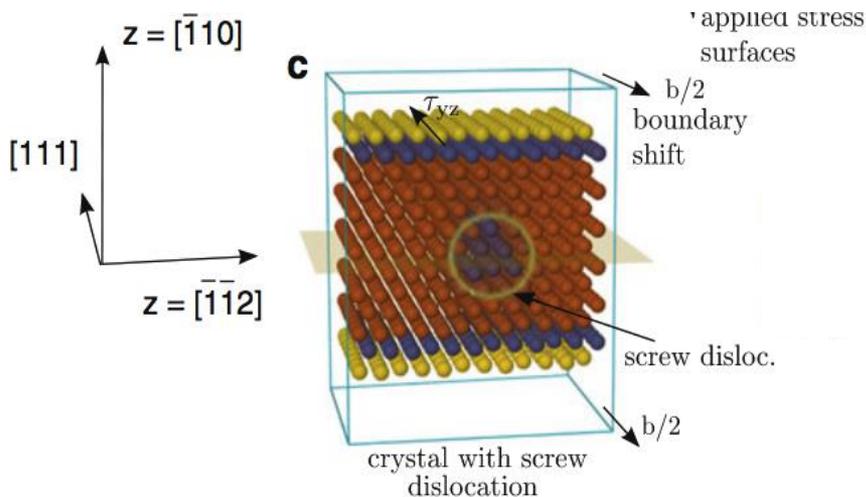
дефекты
упаковки

примеры

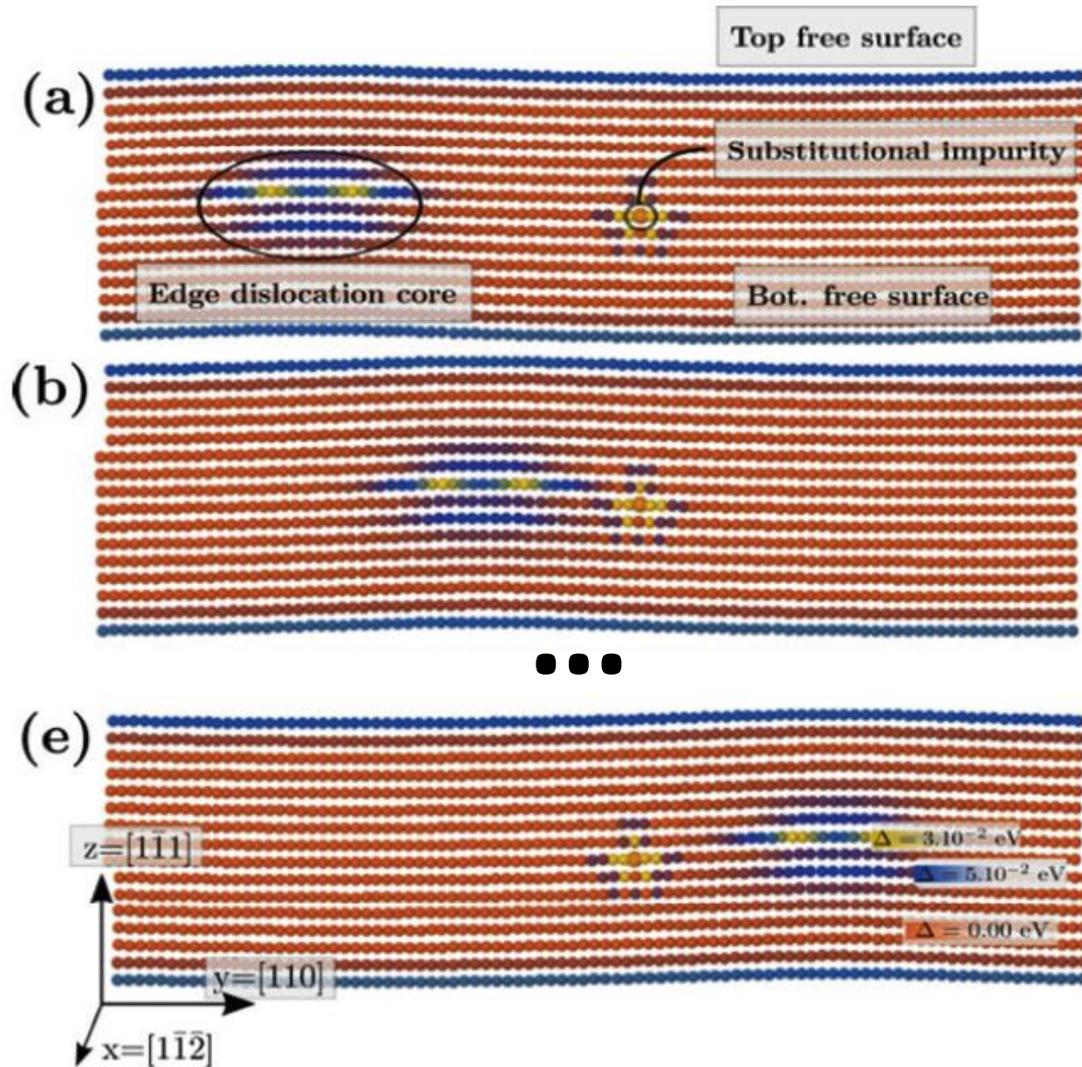
Ядро дислокации и сила Пайерлса

Какое минимальное (критическое) касательное напряжение требуется для движения краевой дислокации в кристалле, свободном от других дефектов? Чтобы дислокация преодолела потенциальный барьер, разделяющий два соседних ее положения в энергетических ямах (точки 1 и 14 на рис. 25), необходима сила, которая называется силой Пайерлса (или *Пайерлса—Набарро*).

Расчет силы Пайерлса — очень сложная и до конца не решенная задача. Одна из основных трудностей состоит в том, что неизвестны точное расположение атомов в ядре дислокации.



Подвижность дислокаций



Точечные
дефекты

вакансии

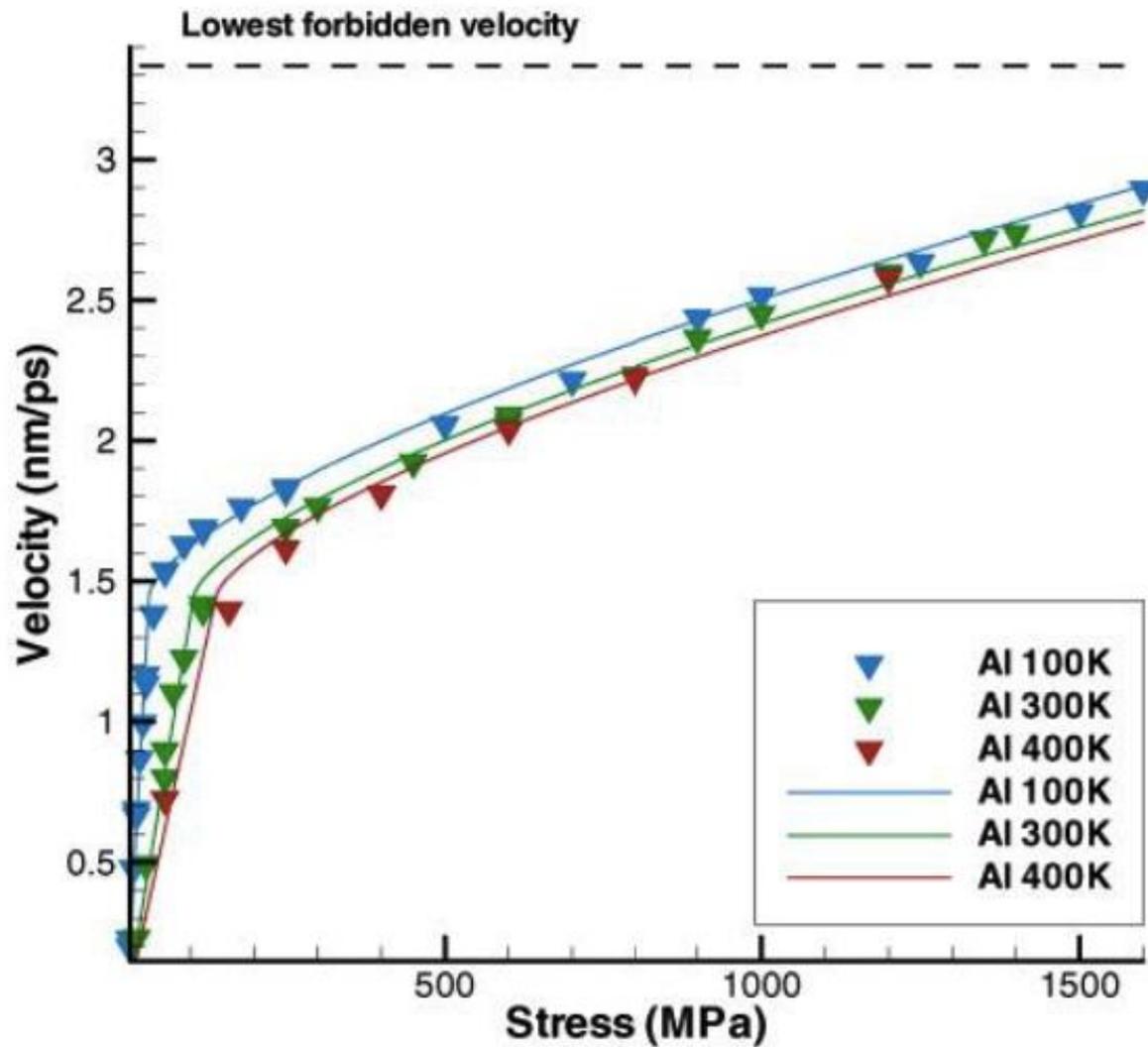
примеры

дислокации

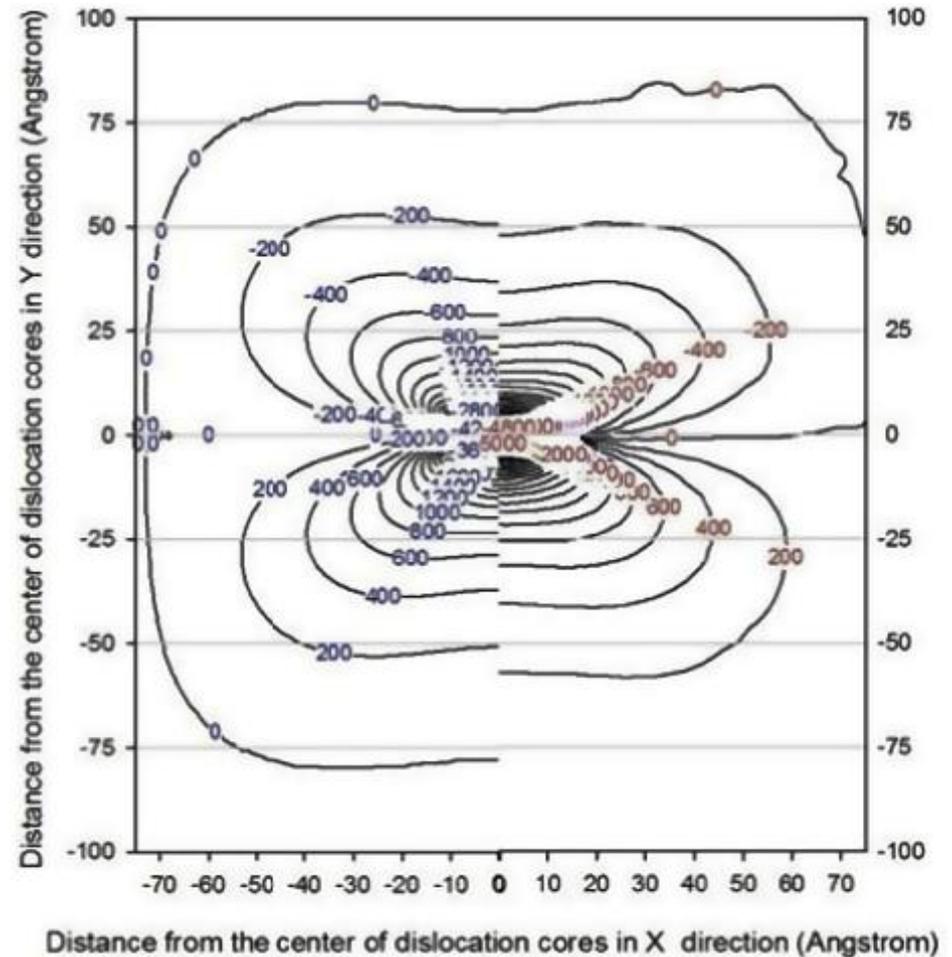
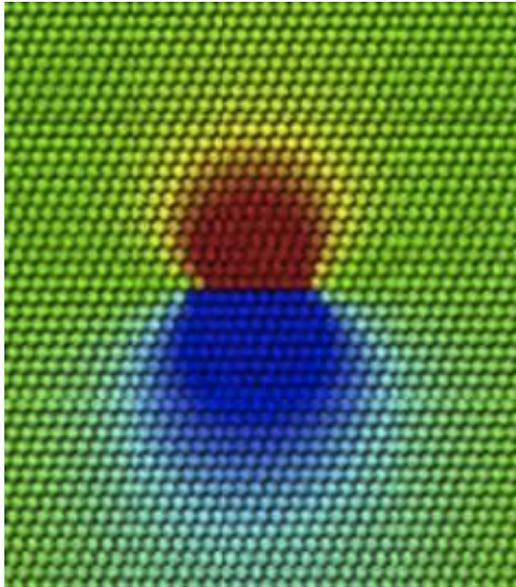
дефекты
упаковки

примеры

Подвижность дислокаций



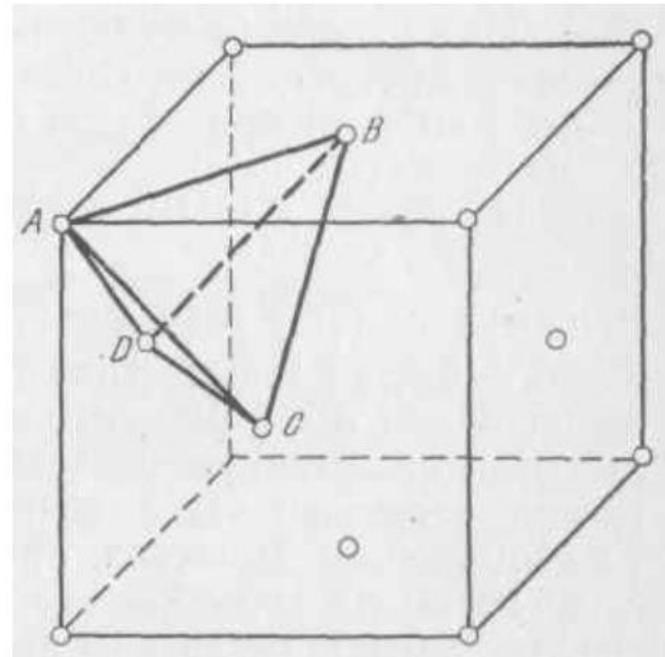
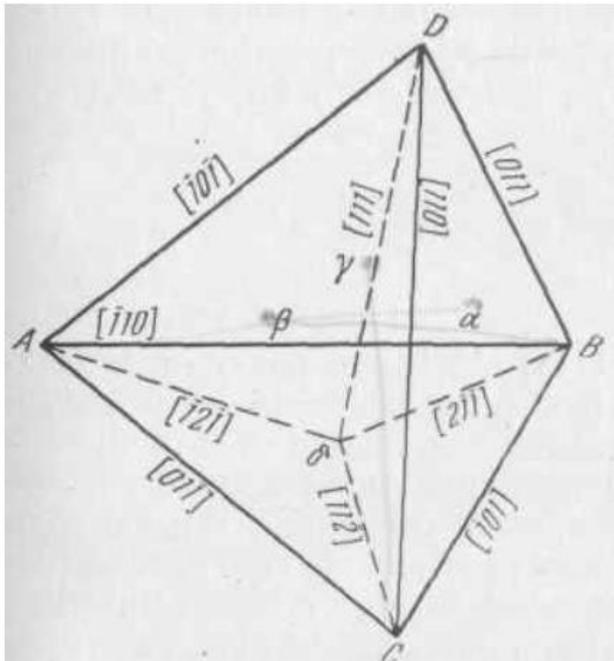
Распределение напряжений вблизи дислокации



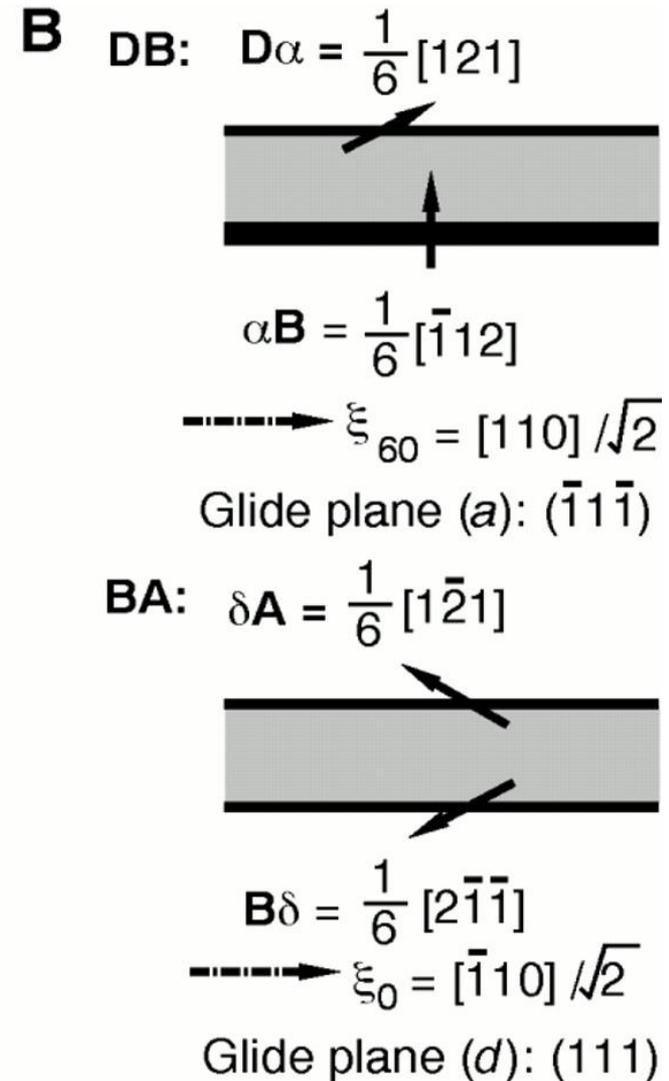
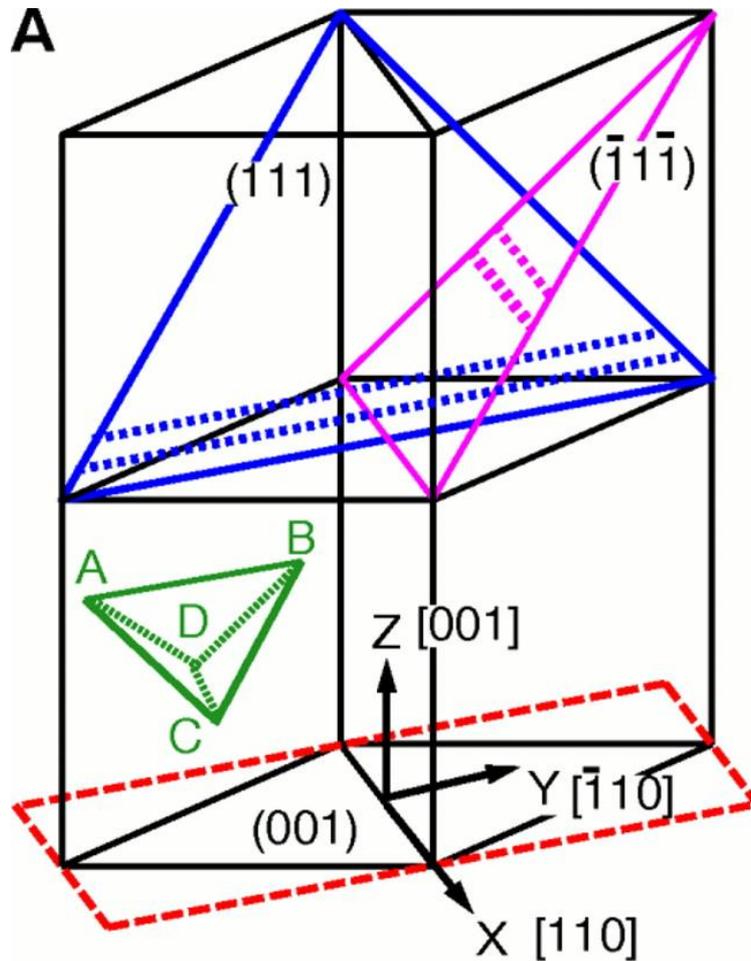
Дислокации. Тетраэдр Томпсона

Векторы Бюргера характерных дислокаций в г.ц.к. решетке принято представлять, используя специальное геометрическое построение — **стандартный тетраэдр Томпсона**.

Стандартный тетраэдр состоит из четырех равносторонних треугольников — плоскостей $\{111\}$. Его вершины совпадают с узлами г.ц.к. решетки, в которых находятся четыре соседних атома. Ребра тетраэдра расположены вдоль кристаллографических направлений 110 .

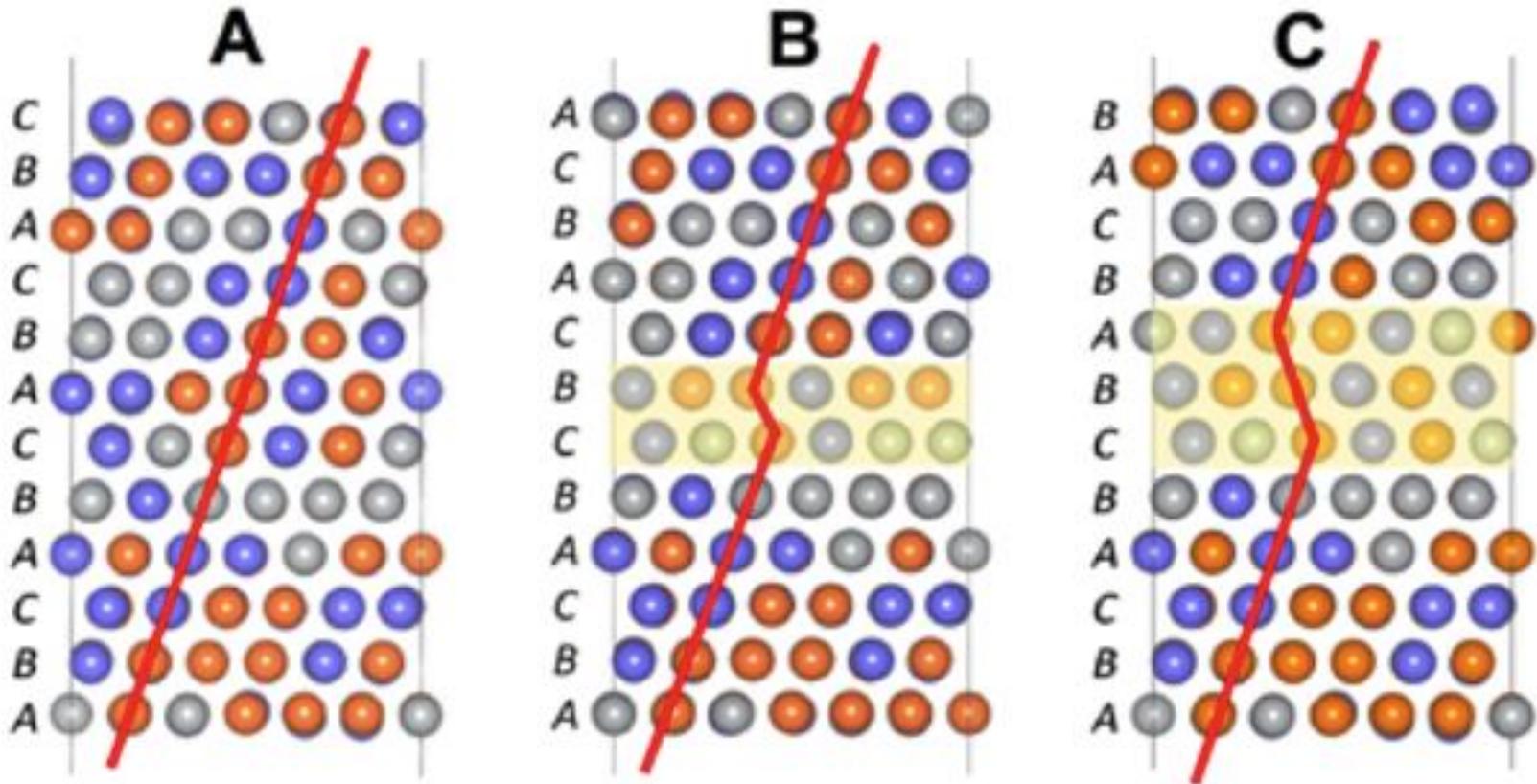


Дислокации. Тетраэдр Томпсона

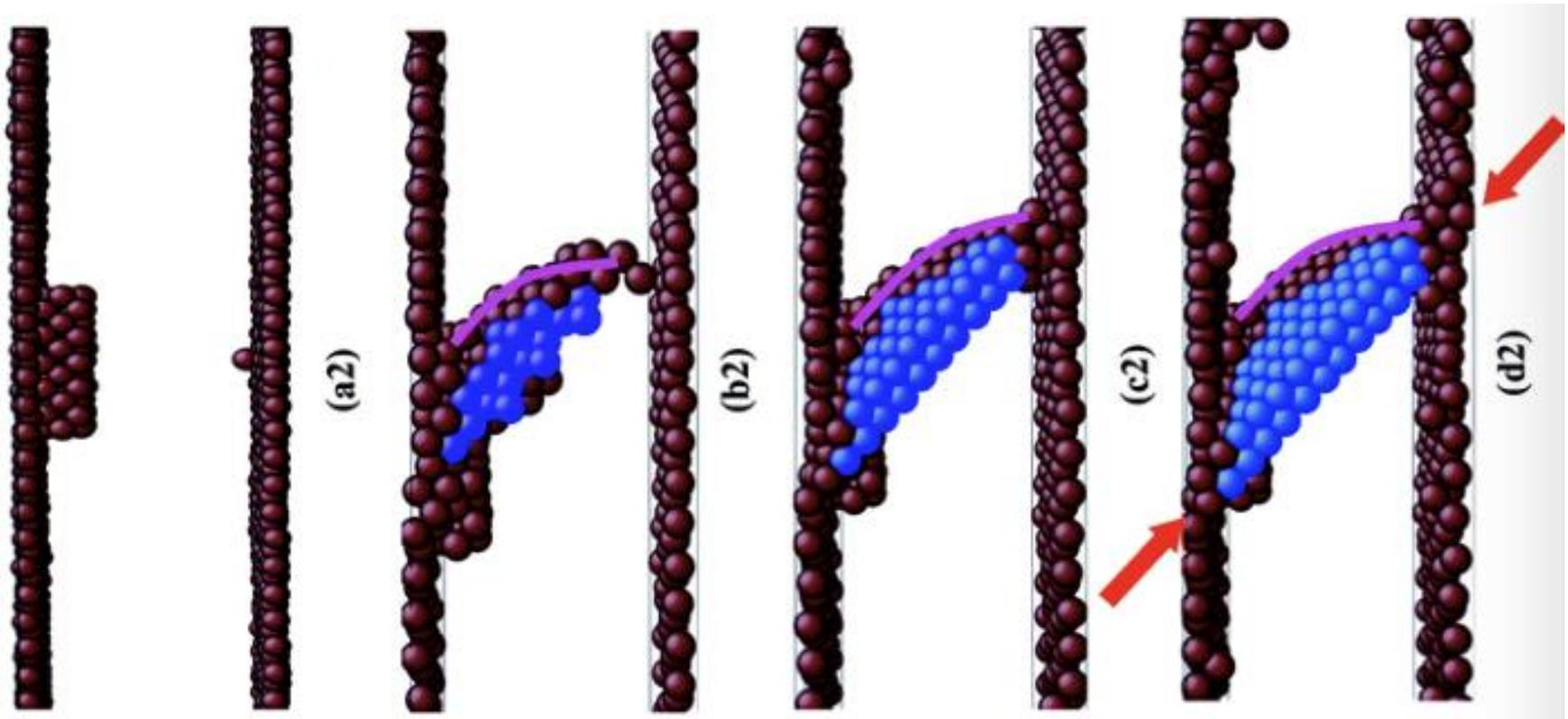


Дефект упаковки

В чередовании плотноупакованных слоев возможны отступления от того порядка, который свойствен г.п. и г.ц.к. решеткам. Прослойку с нарушенным чередованием плотноупакованных слоев называют **дефектом упаковки**.



Дефект упаковки



Темные атомы – поверхностные, атомы в объеме не показаны, дефект упаковки – голубые атомы. Розовая линия – дислокация. Рассматривается нановолокно NiCo

Точечные
дефекты

вакансии

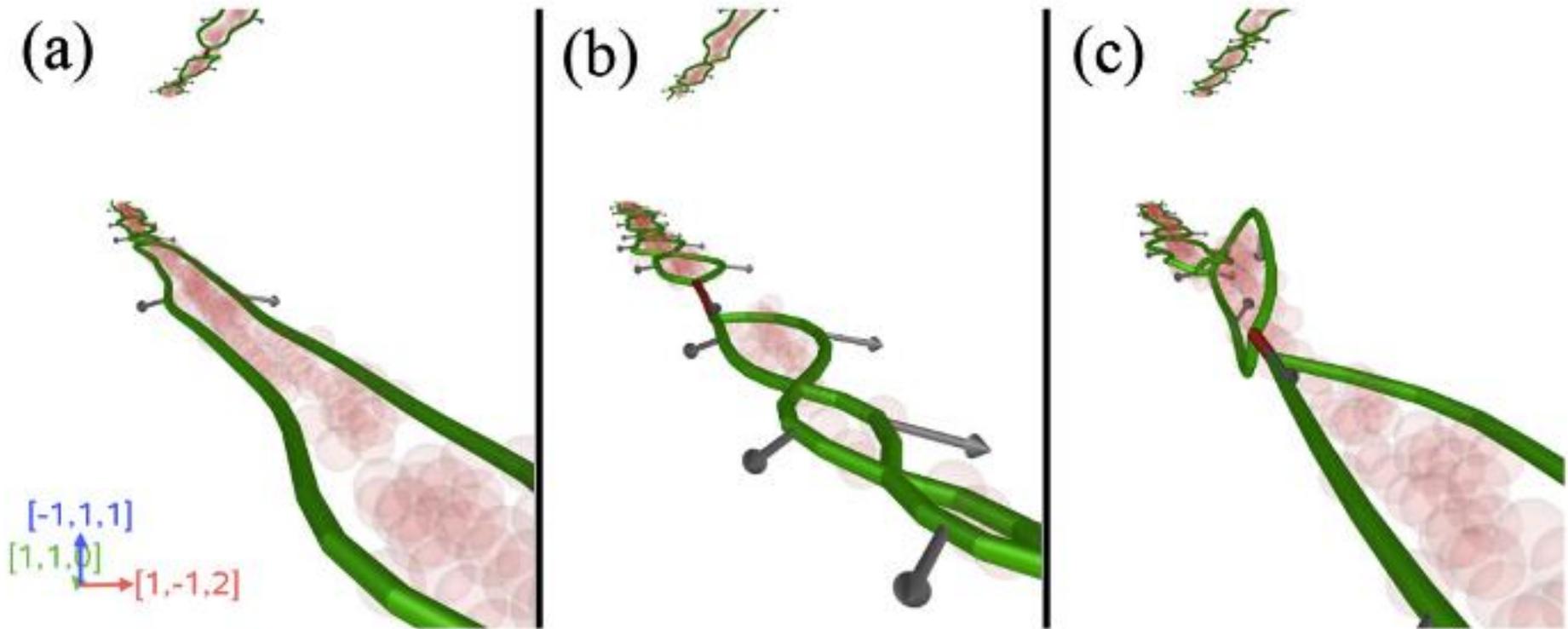
примеры

дислокации

дефекты
упаковки

примеры

Дислокационные реакции



Точечные
дефекты

вакансии

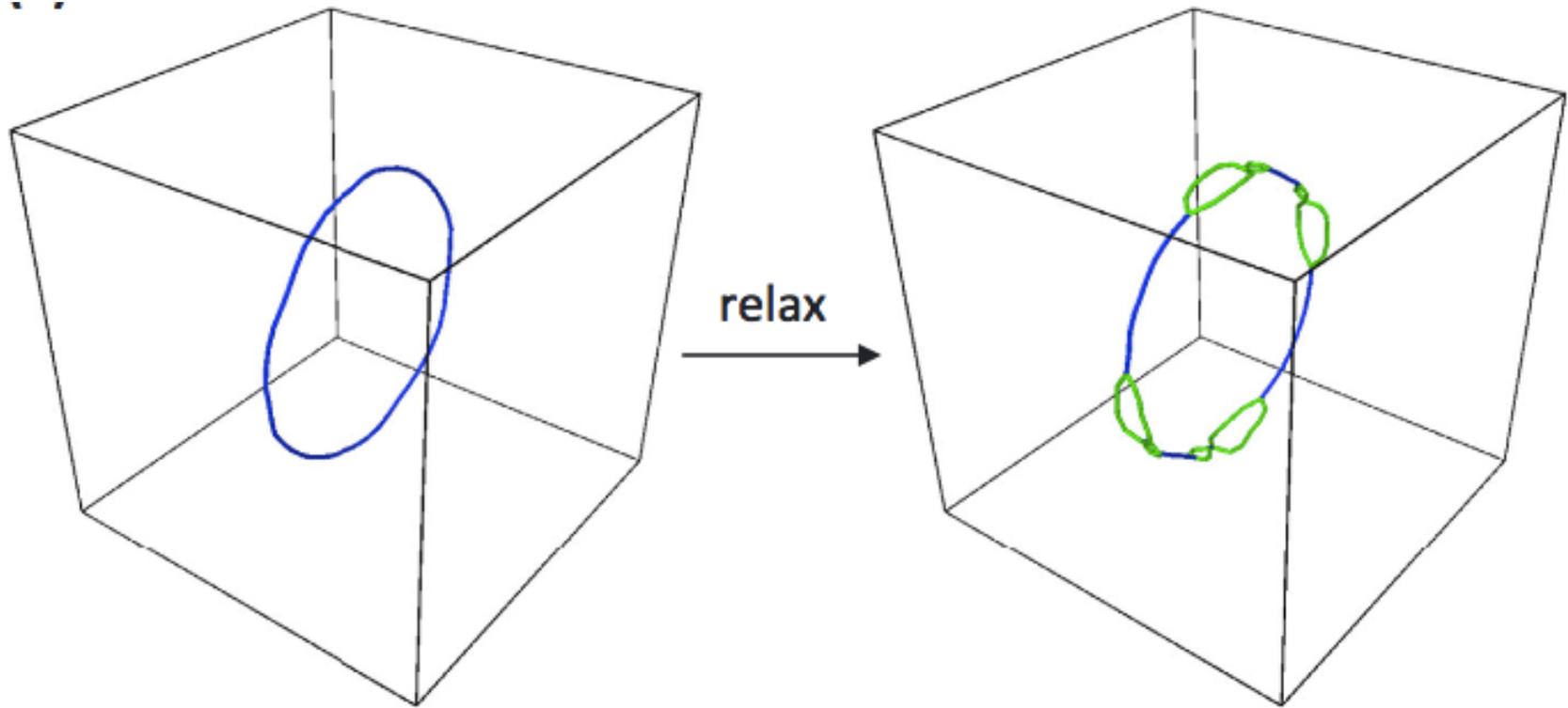
примеры

дислокации

дефекты
упаковки

примеры

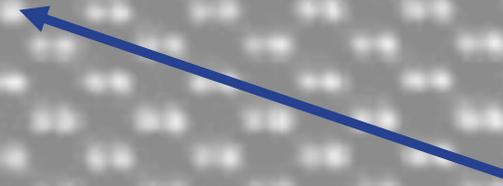
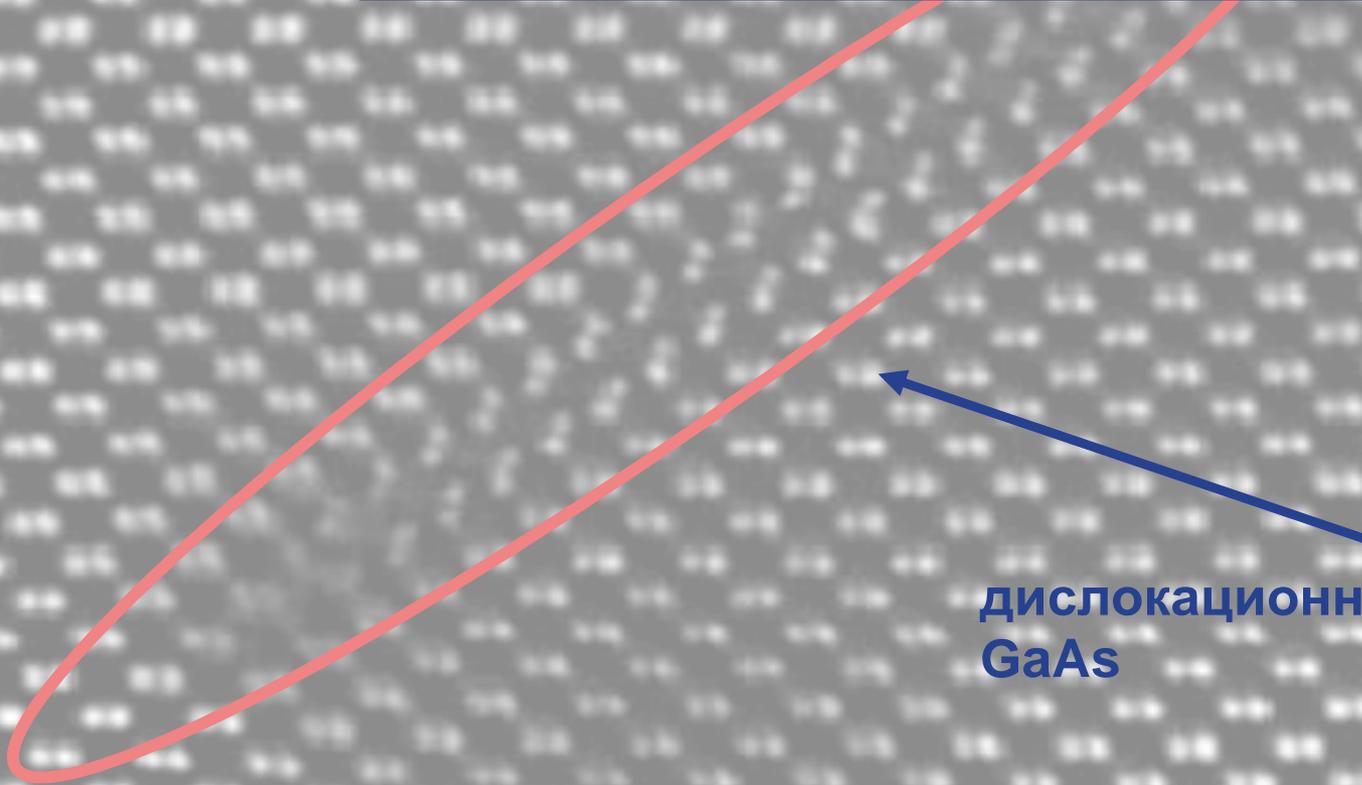
Дислокационные реакции



Идеальная дислокационная петля с вектором Бюргерса $1/2 \langle 110 \rangle$ в чистом Ni

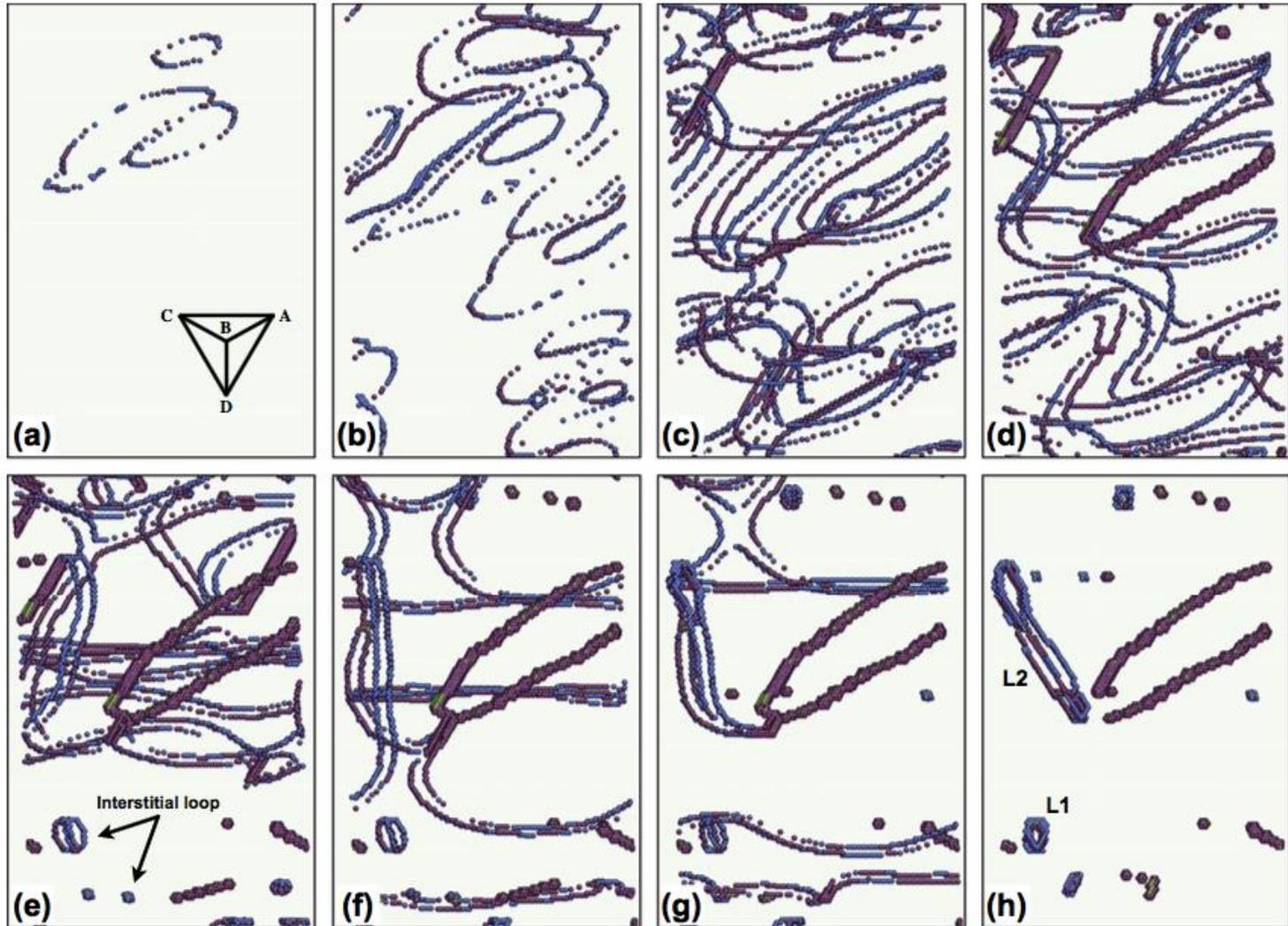
Появление дислокаций с вектором Бюргерса $1/6 \langle 112 \rangle$

Дислокации: частные примеры



дислокационная петля в
GaAs

Петли дислокаций при сдвиговой деформации



Точечные
дефекты

вакансии

примеры

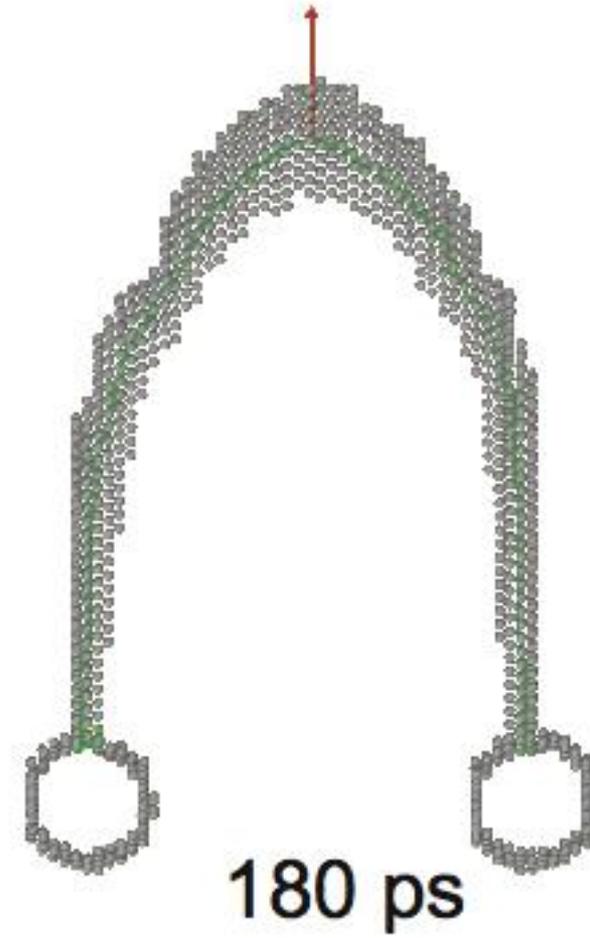
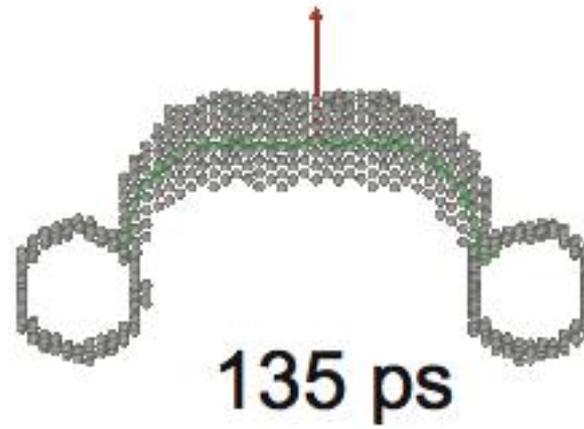
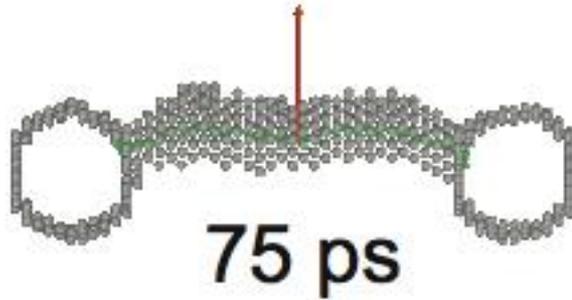
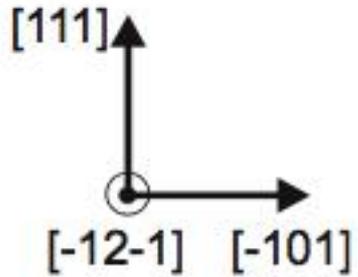
дислокации

дефекты
упаковки

примеры

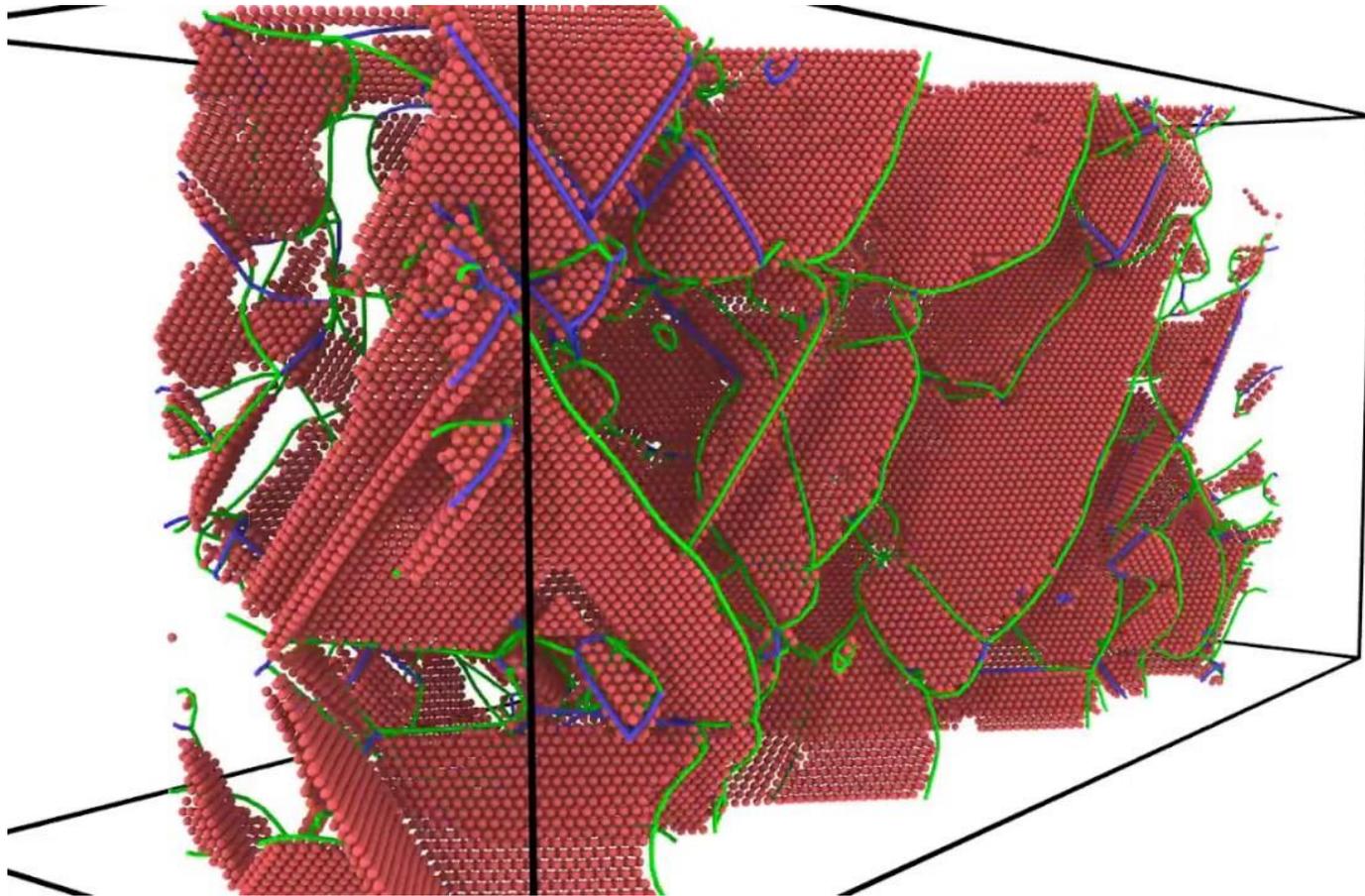
Источник Франка-Рида

Кристалл Fe



Зарождение и взаимодействие дислокаций

https://www.youtube.com/watch?v=qw2S-yBH_m4



Точечные
дефекты

вакансии

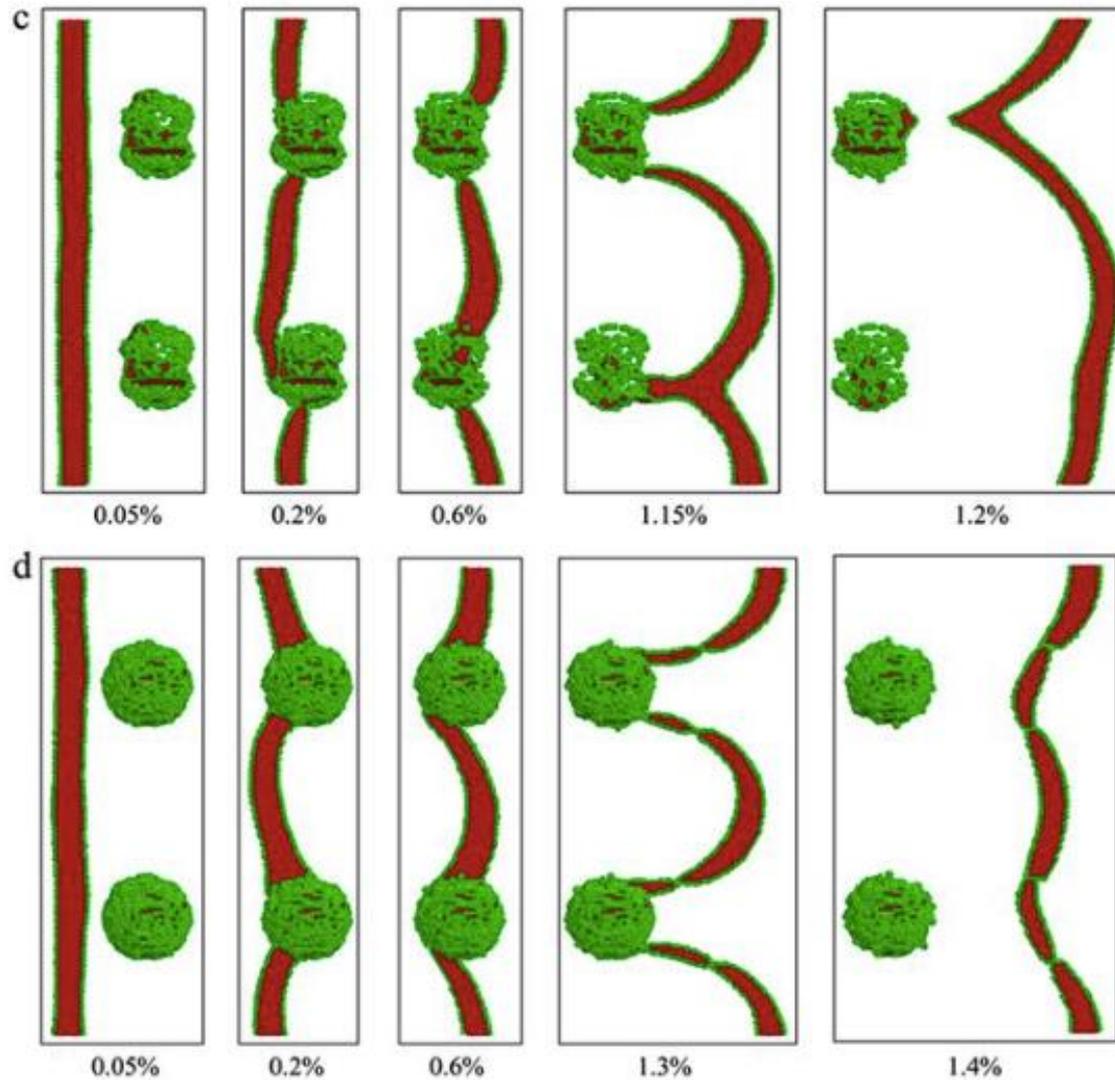
примеры

дислокации

дефекты
упаковки

примеры

Движение дислокаций



Точечные
дефекты

вакансии

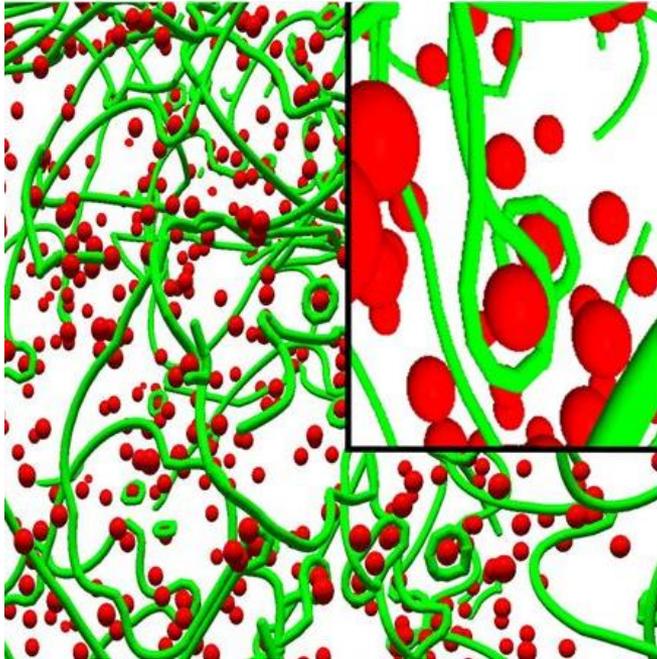
примеры

дислокации

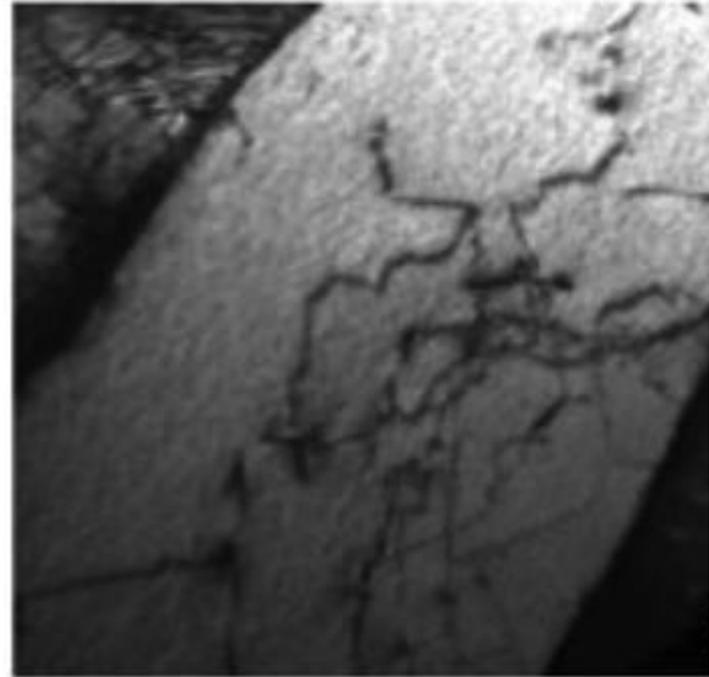
дефекты
упаковки

примеры

Закрепление дислокаций



[Lehtinen *et al.* 2018]



[Kubena *et al.* 2012]

Точечные
дефекты

вакансии

примеры

дислокации

дефекты
упаковки

примеры

Вопросы к зачету

1. Типы дефектов и создание модели начальной структуры
2. Задачи, решаемые методом МД
3. Расчет энергии формирования дефекта
4. Методы расчета энергии миграции вакансий
5. Моделирование дислокаций
6. Понятие о дефекте упаковки и их исследовании методами моделирования. Связь с дислокациями



Ссылки

1. [10.1016/j.matlet.2006.10.024](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.10.024)
2. https://www.researchgate.net/publication/269393376_IYCr2014Africa_Conference_and_Abstract_book/figures?lo=1
3. https://www.researchgate.net/publication/30472720_Atomic_Force_Microscopy_and_Real_Atomic_Resolution_Simple_Computer_Simulations/figures?lo=1
4. https://icme.hpc.msstate.edu/mediawiki/index.php/LAMMPS_Vacancy_Formation_Energy
5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.10.039>
6. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.100683>
7. [10.3390/met9101040](https://doi.org/10.3390/met9101040)
8. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(97\)80251-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(97)80251-9)
9. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.021>
10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.02.044>
11. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109555>
12. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.06.039>
13. [10.1126/science.279.5356.1525](https://doi.org/10.1126/science.279.5356.1525)
14. <https://doi.org/10.1039/C9RA04294F>
15. [10.1038/srep11728](https://doi.org/10.1038/srep11728)
16. <https://www.nature.com/articles/s41598-018-25285-z>
17. https://doi.org/10.1007/978-3-319-42913-7_21-1
18. https://ufdcimages.uflib.ufl.edu/UF/E0/05/24/90/00001/DANG_K.pdf