

Temat 3. Defekty sieci krystalicznej.

Do najważniejszych rodzajów defektów w kryształach należą:

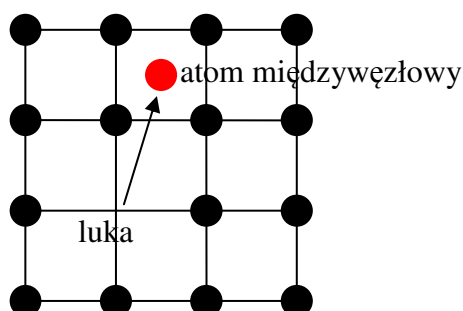
1). **Defekty punktowe**, czyli luki w sieci i atomy międzywęzłowe. Te defekty są najczęściej spowodowane przez domieszki. Dokładność oczyszczania kryształów dochodzi do $10^{-9}\%$. Występowanie tych defektów można przewidzieć nawet dla kryształów idealnie czystych na podstawie warunku równowagi termodynamicznej. Defekty punktowe determinują całkowicie przewodnictwo elektryczne kryształów jonowych i silnie wpływają na ich właściwości optyczne.

2). **Defekty liniowe = dyslokacje**. Z warunku równowagi termodynamicznej wynika znikomo mała liczba defektów tego rodzaju. Dyslokacje pojawiają się jednak często w rzeczywistych kryształach, wpływają na szybkość wzrostu kryształów i powodują obniżenie wytrzymałości kryształów na ścinanie.

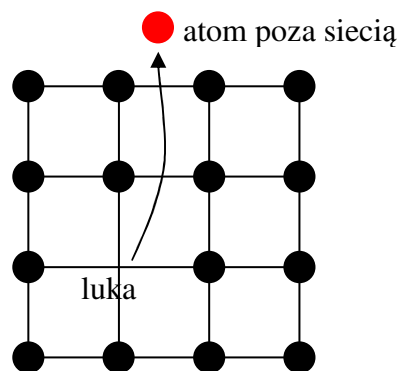
3.1. Defekty punktowe

Defekty punktowe często występujące w sieci, to:

- **defekty Schottky'ego** – wakanse zamiast atomów w węzłach sieci,
- **defekty Frenkla** – wakanse stowarzyszone z atomami międzywęzłowymi.



Rys. 3.1. Powstawanie defektów Frenkla.



Rys. 3.2. Powstawanie defektów Schottky'ego.

Rozważmy monoatomową sieć Bravais'go. Warunkiem równowagi kryształu w stałej temperaturze T i poddanego stałemu ciśnieniu p jest osiągnięcie minimum potencjału termodynamicznego Gibbsa

$$G = U - TS + pV, \quad (3.1)$$

gdzie U jest energią wewnętrzną kryształu, V jego objętością, zaś S entropią. Dla zwykłych wartości ciśnienia (rzędu ciśnienia atmosferycznego) można zaniedbać iloczyn pV , znacznie mniejszy od pozostałych wyrazów w równaniu (3.1), co prowadzi do minimalizacji energii swobodnej kryształu

$$G \approx F = U - TS. \quad (3.2)$$

Dla liczby luk $n \ll N$ można oczekiwać, że energia swobodna będzie zależeć wyłącznie od n , przy braku zależności od sposobu rozmieszczenia luk. W przypadku gdy wszystkie konfiguracje są jednakowo prawdopodobne entropię opisuje formuła Boltzmanna

$$S \approx k_B \ln(g), \quad (3.3)$$

gdzie $k_B = 1,381 \text{ J/K}$ jest stałą Boltzmanna, g jest liczbą sposobów na jakie n luk można rozmieścić w N węzłach sieci

$$g = \frac{N!}{(N-n)!n!}. \quad (3.4)$$

Wykorzystując przybliżenie Sterlinga dla dużych wartości X

$$\ln X! \approx X \ln X - X. \quad (3.5)$$

otrzymujemy

$$\left. \frac{\partial S}{\partial n} \right|_T = k_B \ln \left(\frac{N-n}{n} \right) \approx k_B \ln \left(\frac{N}{n} \right). \quad (3.6)$$

Energię wewnętrzną możemy zapisać w postaci

$$U = U^{\text{równ}} + U^{\text{harm}} \quad (3.7)$$

gdzie $U^{\text{równ}}$ jest energią wewnętrzną dla atomów w położeniach równowagowych, U^{harm} jest energią drgań wokół położenia równowagi (energia fononów). Typowo składnik $U^{\text{harm}} \ll U^{\text{równ}}$ i można uważać, że energia \mathcal{E} potrzebna do usunięcia jednego jonu z sieci jest wielkością niezależną od temperatury równą \mathcal{E}_0

$$\mathcal{E} = \left. \frac{\partial U}{\partial n} \right|_T \approx \left. \frac{\partial U^{\text{równ}}}{\partial n} \right|_T = \mathcal{E}_0. \quad (3.8)$$

Po podstawieniu równań (3.6) i (3.8) do warunku osiągnięcia ekstremum przez energię swobodną

$$\left. \frac{\partial F}{\partial n} \right|_T = 0 \quad (3.9)$$

otrzymujemy

$$\boxed{n \approx N \exp \left(\frac{-\mathcal{E}_0}{k_B T} \right)}. \quad (3.10)$$

Typowo energia \mathcal{E}_0 jest rzędu kilku eV, zatem $\mathcal{E}_0 \gg k_B T$.

W powyższych rozważaniach założyliśmy możliwość występowania tylko jednego rodzaju defektu, w postaci luki w węźle sieci Bravais'go. W ogólniejszym przypadku kryształu złożonego z atomów wielu rodzajów występować będą różne rodzaje luk. Ponadto mogą pojawić się dodatkowo atomy w położeniach między węzłowych. Jeżeli poszczególne defekty są od siebie niezależne, to liczba defektów j -tego rodzaju wyniesie

$$\boxed{n_j \approx N_j \exp \left(\frac{-\mathcal{E}_j}{k_B T} \right)}, \quad (3.11)$$

gdzie N_j jest liczbą tych węzłów sieci, w których mogą się pojawić defekty j -tego typu.

W przypadku występowania zależności pomiędzy liczbami defektów różnych typów powyższy związek trzeba wyprowadzić inaczej. Defekty Frenkla i Shottky'ego są związane głównie z kryształami jonowymi, dla których musimy uwzględnić warunek neutralności elektrycznej kryształu

$$\sum_j q_j n_j = 0, \quad (3.12)$$

gdzie q_j jest ładunkiem związanym z defektem j -tego typu (np. $q_j = +e$ dla luki w węźle zajmowanym normalnie przez jon ujemny). Zamiast minimalizacji potencjału G posłużymy się teraz metodą mnożników Lagrange'a i będziemy minimalizować wyrażenie

$$G + \lambda \sum_j q_j n_j. \quad (3.13)$$

Wykorzystując przybliżenia analogiczne do tych zastosowanych w wyprowadzeniu wzoru (3.10) otrzymamy teraz

$$n_j \approx N_j \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_j + \lambda q_j}{k_B T}\right), \quad (3.14)$$

gdzie nieznaną jeszcze mnożnik λ znajdziemy wykorzystując warunek (3.12).

Zazwyczaj najniższa energia \mathcal{E}_j dla ładunków o danym znaku leży w odległości wielu jednostek $k_B T$ od następnej najniższej energii dla pozostałych defektów o tym samym znaku. W takiej sytuacji w kryształe będzie dominować tylko jeden typ defektu o ładunku dodatnim i jeden typ defektu o ładunku ujemnym, a ich liczba wyniesie

$$n_+ = N_+ e^{-(\mathcal{E}_+ + \lambda e)/(k_B T)}, \quad (3.15)$$

$$n_- = N_- e^{-(\mathcal{E}_- - \lambda e)/(k_B T)}, \quad (3.16)$$

gdzie $\mathcal{E}_+ = \min_{q_j = +e}(\mathcal{E}_j)$, $\mathcal{E}_- = \min_{q_j = -e}(\mathcal{E}_j)$. Dla wszystkich innych defektów

$$n_j \ll n_+, \text{ dla defektów o ładunkach dodatnich,} \quad (3.17)$$

$$n_j \ll n_-, \text{ dla defektów o ładunkach ujemnych.} \quad (3.18)$$

Pomijając te pozostałe defekty, warunek neutralności elektrycznej z dobrym przybliżeniem można zapisać

$$n_+ = n_- \quad (3.19)$$

Nieznany mnożnik λ można usunąć obliczając iloczyn równań (3.15) i (3.16)

$$n_+ n_- = N_+ N_- e^{-(\mathcal{E}_+ + \mathcal{E}_-)/(k_B T)}. \quad (3.20)$$

Stąd i z warunku (3.19) otrzymujemy ostatecznie

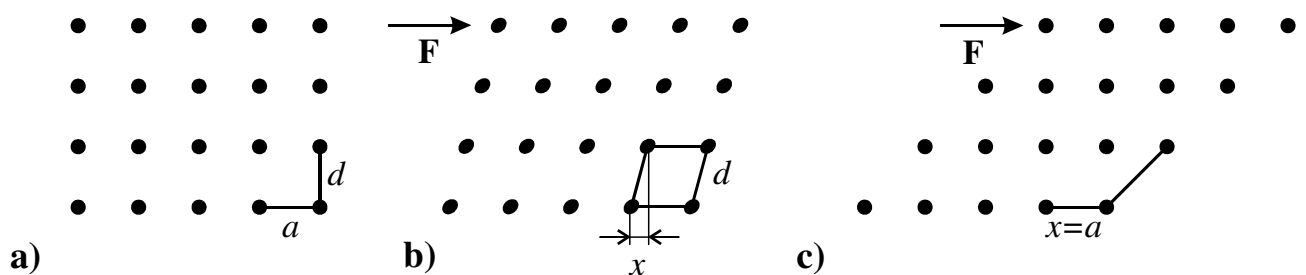
$$\boxed{n_+ = n_- = \sqrt{N_+ N_-} e^{-(\mathcal{E}_+ + \mathcal{E}_-)/(2k_B T)}}. \quad (3.21)$$

Wniosek:

Warunek neutralności elektrycznej prowadzi do zmniejszenia koncentracji najczęściej spotykanego typu defektów z równoczesnym wzrostem koncentracji najczęściej spotykanych defektów przeciwnego znaku.

3.2. Defekty liniowe = dyslokacje

Rozważmy odkształcenie ścinające idealnej sieci krystalicznej pod wpływem przyłożonej siły. Miarą odkształcenia jest x/d (rys. 3.4b) gdzie x jest przesunięciem płaszczyzny sieciowej równoległe do sąsiedniej płaszczyzny, d jest odległością płaszczyzn.



Rys. 3.4. Kryształ idealny poddawany rosnącemu odkształceniu. (a) kryształ nieodkształcony, (b) kryształ odkształcony, (c) kryształ tak mocno odkształcony, że jego konfiguracja nie różni się od kryształu nieodkształconego [1].

Dla małych wartości siły odkształcającej F możemy oczekiwać liniowej zależności odkształcenia x/a od F . Energia związana z odkształceniem $u(x)$ przypadająca na jednostkę objętości kryształu będzie więc funkcją kwadratową

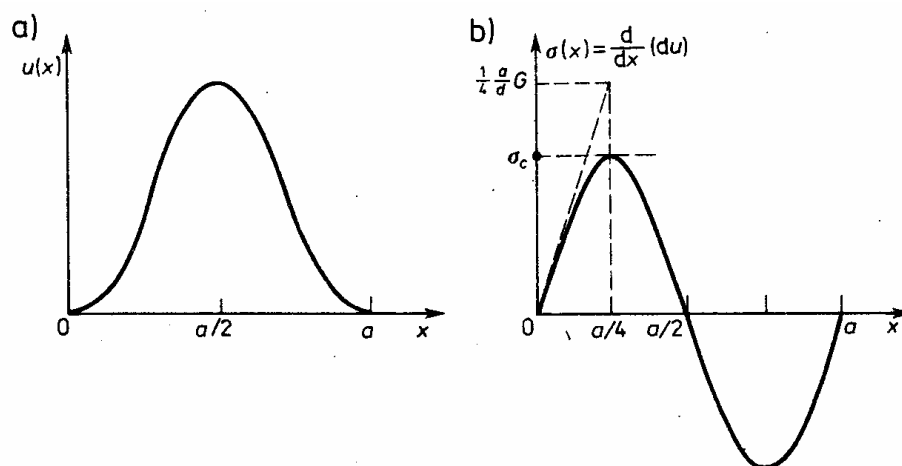
$$u = \frac{1}{2} \left(\frac{x}{d} \right)^2 G, \quad (3.22)$$

gdzie G jest modułem sprężystości rzędu $10^{10} \div 10^{11}$ N/m².

Dla dużych wartości odkształceń wzór (3.22) przestaje obowiązywać. Energia u nie może rosnąć nieograniczenie ze wzrostem x , bo dla $x = a$ (Rys. 3.4.c) struktura kryształu nie różni się niczym od kryształu nieodkształconego (Rys. 3.4.a). Energia odkształcenia jest zatem funkcją okresową $u(x + a) = u(x)$ i jej maksimum możemy spodziewać się dla $x = a/2$ (Rys. 3.5.a).

Napężenie ścinające jest dane wzorem

$$\sigma = d \frac{du}{dx}. \quad (3.23)$$



Rys. 3.5. (a) energia u towarzysząca odkształceniu ścinającemu x , (b) napężenie ścinające σ w funkcji odkształcenia x [1].

Dla pewnego przemieszczenia x pomiędzy 0 i $a/2$ zależność $u(x)$ musi mieć punkt przegięcia, w którym napężenie σ osiąga maksimum (Rys. 3.5.b). Przyjmijmy, że jest to punkt $x = a/4$ i oszacujmy rząd wartości krytycznego napężenia ścinającego dokonując liniowej ekstrapolacji zależność $\sigma(x)$ wynikającej ze wzorów (3.22) i (3.23)

$$\sigma_c = d \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{x}{d} \right)^2 G \right] \Bigg|_{x=a/4} = \frac{1}{4} \frac{a G}{d}. \quad (3.24)$$

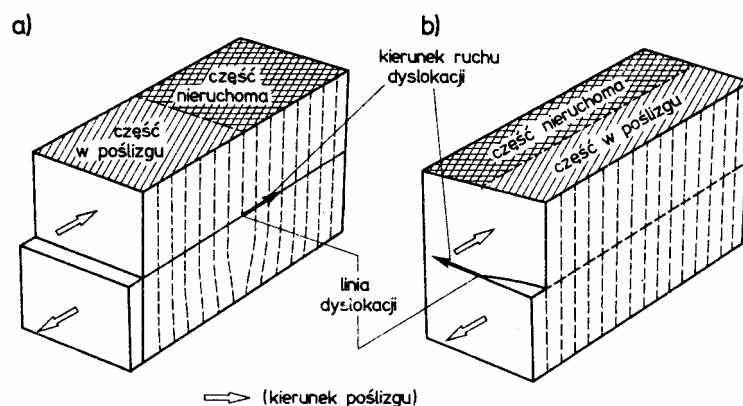
Powyższe zgrubne oszacowanie prowadzi do wartości σ_c rzędu 10^{10} N/m², natomiast wyznaczone doświadczalnie wartości dla próbek monokrystalicznych mogą być aż do 10^4 razy mniejsze! Przyczyną tej niezgodności, jest występowanie w rzeczywistych kryształach dyslokacji o gęstości rzędu od 10^2 do 10^{12} 1/cm². Lokalne napężenie sieci w pobliżu dyslokacji jest tak duże, że przesunięcie dyslokacji wymaga względnie małych dodatkowych naprężeń. Przesunięcie dyslokacji na odległości rzędu rozmiarów kryształu sprowadza się do przesunięcia o stałą sieciową dwóch połówek kryształu.

Wyróżnia się następujące typy dyslokacji:

- a) **dyslokacja krawędziowa** (Rys. 3.6.a) – powstaje po usunięciu z kryształu półpłaszczyzny atomowej,
- d) **dyslokacja śrubowa** (Rys. 3.6.a) – powstaje po przesunięciu części kryształu wzdłuż półpłaszczyzny atomowej.

W ogólnym przypadku miejsca największego zaburzenia sieci mogą układać się w dowolne linie krzywe, w tym również linie zamknięte oraz kończące się na powierzchni kryształu. Podczas jego

hodowli dyslokacje śrubowe kończące się na powierzchni są przyczyną tworzenia się spiral wzrostu prowadzących do znacznego przyspieszenia wzrostu kryształu.



Rys. 3.6. (a) odkształcenie przez poślizg związane z ruchem dyslokacji krawędziowej. (b) Poślizg związany z ruchem dyslokacji śrubowej [1].

Paradoks

Wytrzymałość na naprężenia próbek krystalicznych niskiej jakości może być bliska wytrzymałości oszacowanej teoretycznie we wzorze (3.24). W miarę poprawiania struktury krystalicznej próbek ich wytrzymałość maleje. Taką zależność wyjaśnia się blokowaniem ruchu dyslokacji przez liczne domieszkami, defekty punktowe i inne dyslokacje. W miarę oczyszczania i doskonalenia struktury kryształu ruch dyslokacji napotyka coraz mniej przeszkód. Jeżeli uda się usunąć wszystkie dyslokacje, to znów otrzymujemy materiał twardy.