

Defekti (greške/nepravilnosti) kristalne rešetke

- Nepravilnosti beskonačne idealne periodične strukture kristala nazivamo defektima
- Ne postoje idealni niti beskonačni kristali
- Defekti su obično prostorno lokalizirani, tako da ne utječu na kristalno dugosežno uređenje.

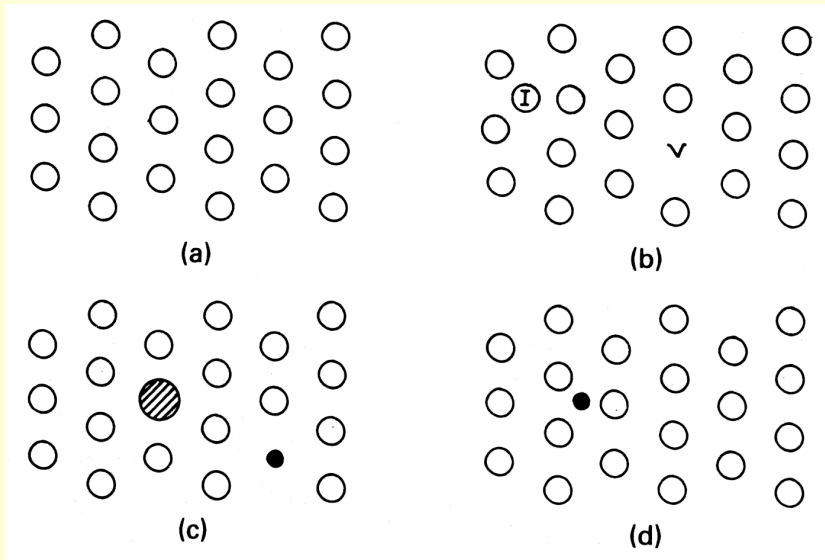
• ZAŠTO POSTOJE DEFEKTI?

- Kristal teži stanju minimalne slobodne energije (minimalna Gibbsova funkcija).
 $G=U+pV-TS$
- Uvođenja jednog defekta u kristal (primjerice stvorimo prazno mjesto tako da izvadimo jedan atom) što zahtijevati određenu energiju ΔH (entalpiju $H=U+pV$);
- istovremeno će se povećati konfiguracijska entropije ΔS (prema Boltzmanu $S=k\ln B$)
- B je termodinamička vjerojatnost, definirana kao broj mikroskopskih realizacija promatranog termodinamičkog stanja sustava (za mol materijala $B \sim 10^{23}$)
- $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$; $\Delta G = \Delta H - T k \ln B$
- Ravnotežno stanje defekata je definirano uvjetom da će povećanje entalpije uslijed uvođenja još jednog defekta biti veće nego što je povećanje konfiguracijske entropije.

Defekti se mogu podijeliti u dvije skupine

- **DINAMIČKI DEFEKTI** - ovise o vremenu i povezani su uz pobuđenje sustava:
- **A) kratkotrajni defekti** izazvani su najčešće vanskim pobudama (tlačenje, izlaganje EM valovima ili snopu čestice, izlaganje statičkim vanjskim poljima,..)
- **B) elementarna pobuđenja kristala** – stanja u kojem se kristal kao cjelina nalazi u pobuđenom stanju, te koja su relativno vremenski stabilna (stacionarna).
- **FONONI**-kvanti titranja kristalne rešetke
- **magnoni**-kvanti spinskih valova u feromagnetima i antiferomagnetima,
- **plazmoni**-kvantizirani valovi plazme sastavljeni od elektrona ili šupljina,
- **polaritoni**-složena elementarna pobuđenja koja uključuju fotone.
- **polaroni**- kvantizirani polarizacijski valovi
- **eksitoni**-vezana električno neutralna stanja elektrona i šupljina.
- **STATIČKI DEFEKTI** ne ovise o vremenu – geometrijske nepravilnosti kristala
- prema dimenzijama:
- **"0"-dimenzijski ili točkasti defekti**: praznine, interstijski atomi....
- **"jedno-dimenzijeski" ili linijski defekti**: dislokacije, odgovorne za mehanička svojstva
- **"dvo-dimenzijski" defekti**: granice zrna i površine kristala
- **"tro-dimenzijski" ili volumni defekti**: pukotine, rupe u kristalu, strana tijela -inkluzije

'0'-dimenzijski ili točkasti defekti



- praznina ("vacancy")
- intersticijski atom (vlastiti)
- intersticijski atom (primjesni)
- supstitucijski atom (manji/veći)

•Povijesno gledano, defekt u obliku stranog atoma/nečistoće, bilo je lako zamisliti

•za postojanju praznina ništa do 1942. g. : teorijski rad H. B. Huntingtona i F. Seitz, prihvaćeno tek 1950.g.

•R. W. Balluffi, R. H. Alexander, 1952. – difuzija se može objasniti jedino pomoću praznina

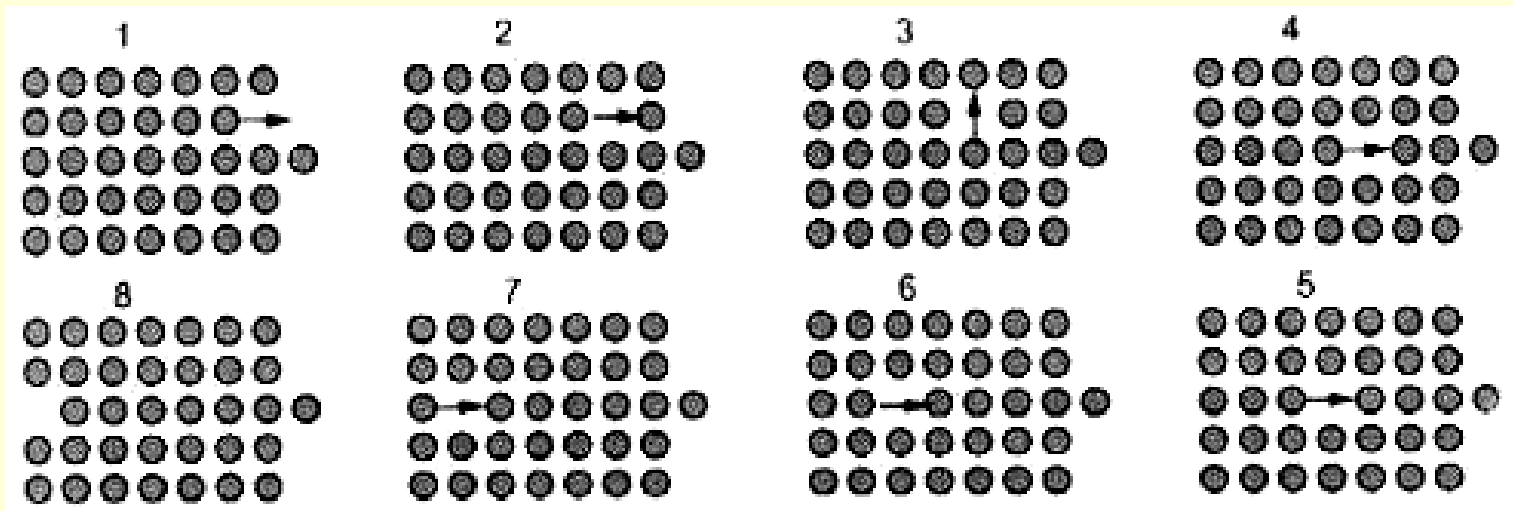
•Eksperimentalna potvrda praznina: Balluffi i Simmons 1957.g.- ideja o eksperimentu; istovremeno mjerenje makroskopskog rastezanja i povećanje parametra jedinične ćelije u ovisnosti s temperaturom

atomski udio praznina na temperaturi T:

$$N_v = n_v/n = \exp(-\Delta G_f/KT)$$

$\Delta G_f = E_f$ (energija stvaranja praznine)

Gibanje praznina



Slika daje odgovor kako nastaje praznina:

a) odlaskom atoma na površinu kristala (Schottkyev defekt)

Broj Sch. defekata na temperaturi T (ako je N_v broj Schottkyevih defekata u termičkoj ravnoteži; N je ukupan broj regularnih položaja atoma):

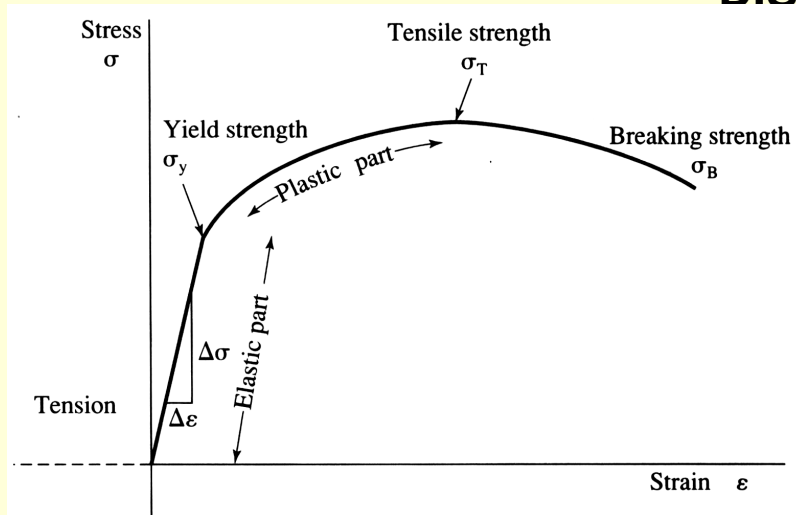
$$N_v = N \exp(-\Delta G_v/KT) \quad \Delta G_v = E_v \text{ (energija stvaranja praznine-Schottkyevog defekta)}$$

b) Odlaskom atoma u intersticijski položaj (Frenkelov defekt)

Broj F. defekata na temperaturi T (ako je N_f je broj Fren. defekata u termičkoj ravnoteži; N je ukupan broj regularnih položaja atoma a N' intersticijskih položaja) :

$$N_f = n_f/n = \sqrt{NN'} \exp(-\Delta G_f/KT) \quad \Delta G_f = E_f \text{ (energija stvaranja Frenkelovog defekta; N broj atom kristalu; N' broj intersticijskih položaja)}$$

“1” DIMENZIJSKI (LINIJSKI) DEFEKTI DISLOKACIJE



Granica elastičnosti σ_y može se procijeniti jednostavnim računom:

$\sigma_y \approx \mu/30$ (μ je modul smicanja)

Primjerice za Al $\mu = 25$ GPa \rightarrow

$\rightarrow \sigma_y(\text{Al}) \approx \mu/30 \approx 800$ MPa

Eksperimentalno za aluminij:

$\sigma_y(\text{Al})$ eksperimentalno ≈ 40 MPa $\sigma_y(\text{Al})$ računski $\gg \sigma_y(\text{Al})$ eksperimentalno !!!!!

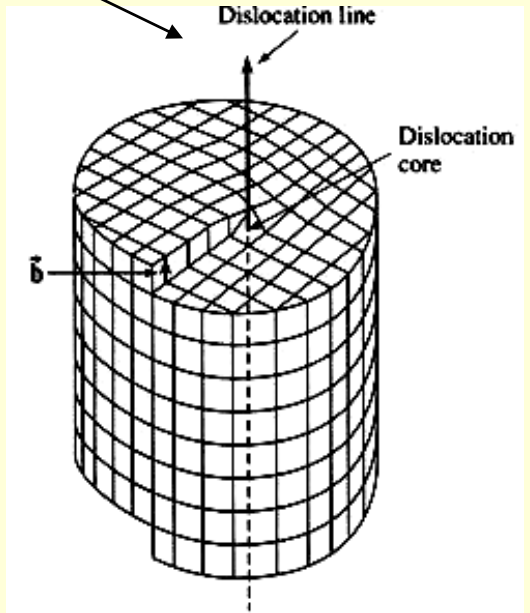
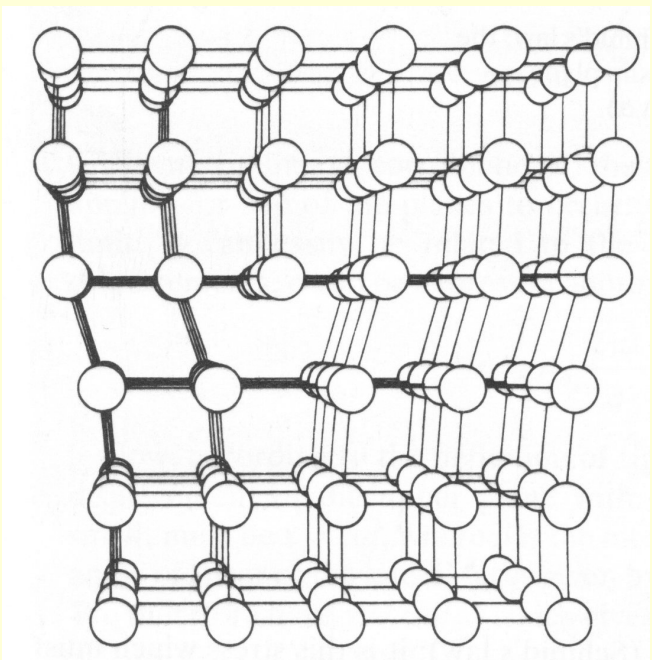
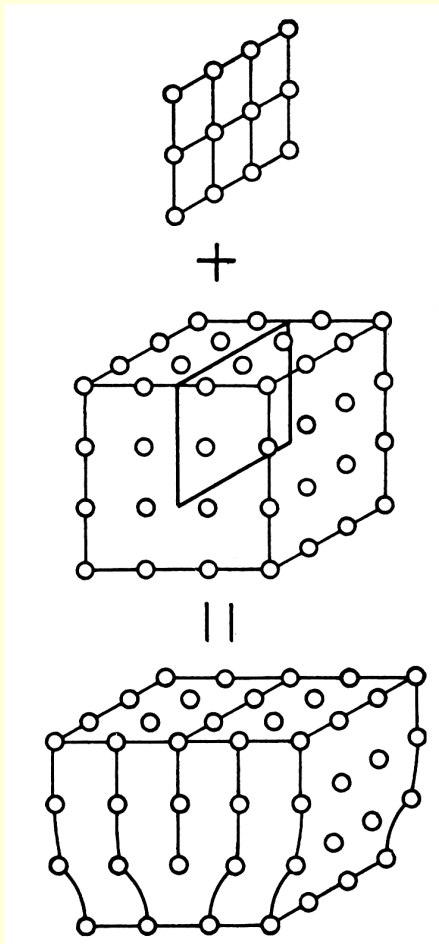
Velika misterija sve do 1934.g. !!!!

1934.g. G.I. Taylor, E. Orowan, i M. Polany predlažu postojanje linijskog defekta, nazvan dislokacija- dobivaju slaganje s eksperimentom

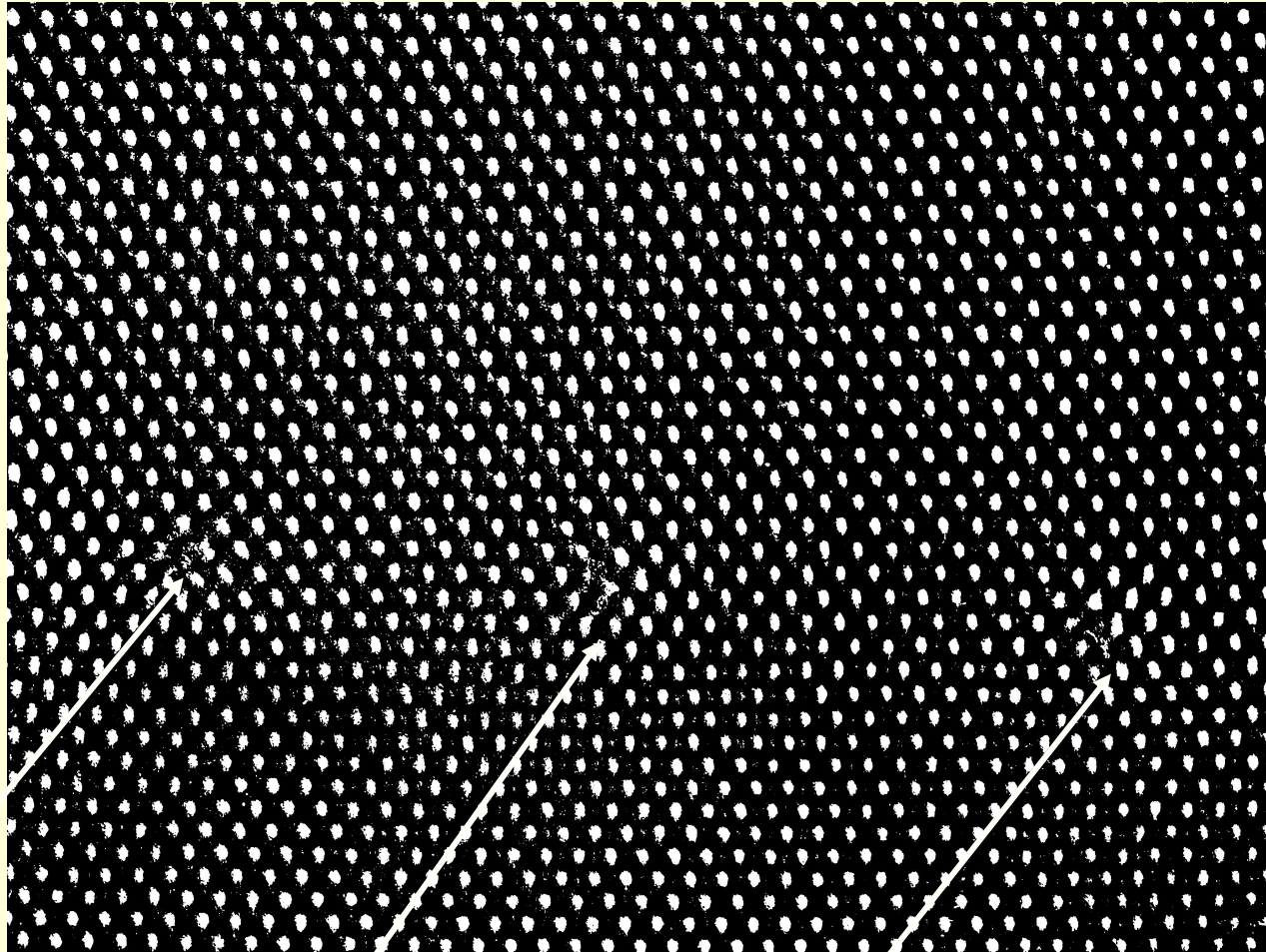
Nitko ne vjeruje u taj model, ali nitko ne može ponuditi bolji i polako biva koncept dislokacije prihvaćen.

Indirektni dokazi i prije 1956. g., kada P. B. Hirsch, R. W. Horne i M. J. Whelan u Cavendishevom laboratoriju u Cambridgeu pomoću TEM "vide" i snime dislokacije kao i njihovo gibanje.

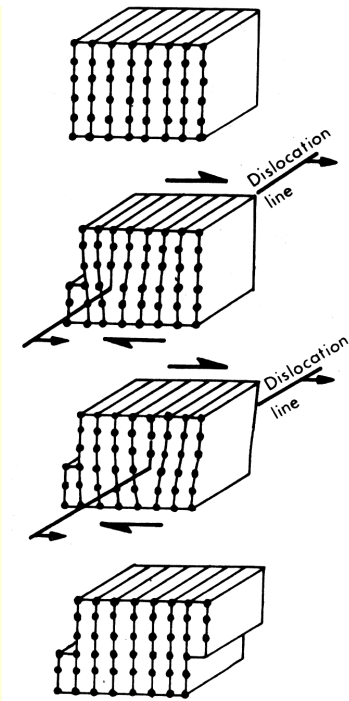
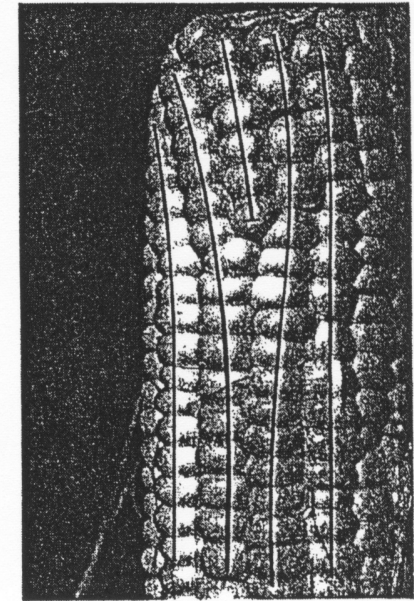
Bridna i vijčana dislokacija



Bridna dislokacija u monokristalu silicija

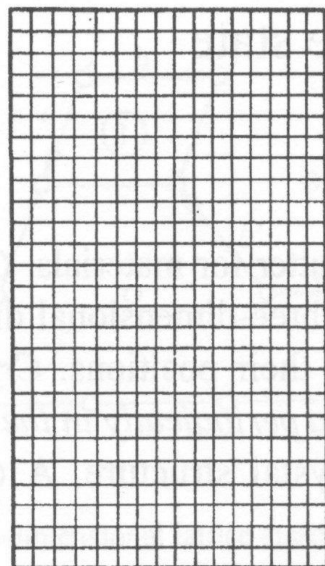


Kako možemo zamisliti stvaranje dislokacije

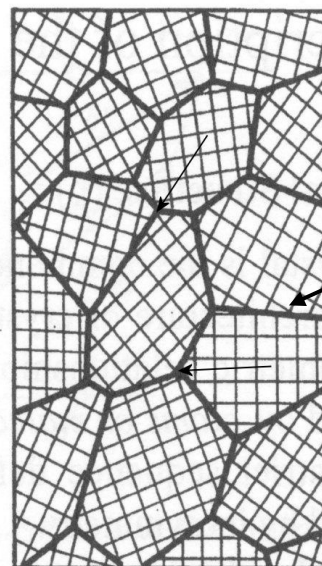


DVODIMENZIJSKI DEFEKTI

Površina kristala



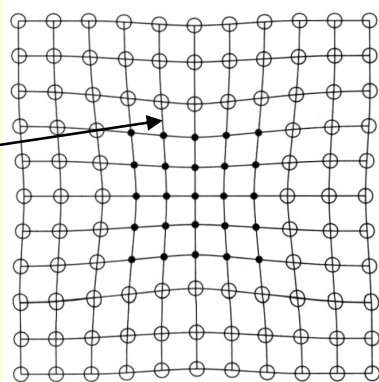
(a)



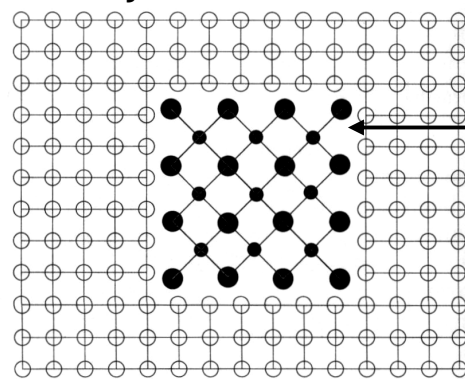
Površine, gdje se dodiruju kristaliti u polikristalnom uzorku (granice kristalita)

Više fazni materijali

Koherentne granice



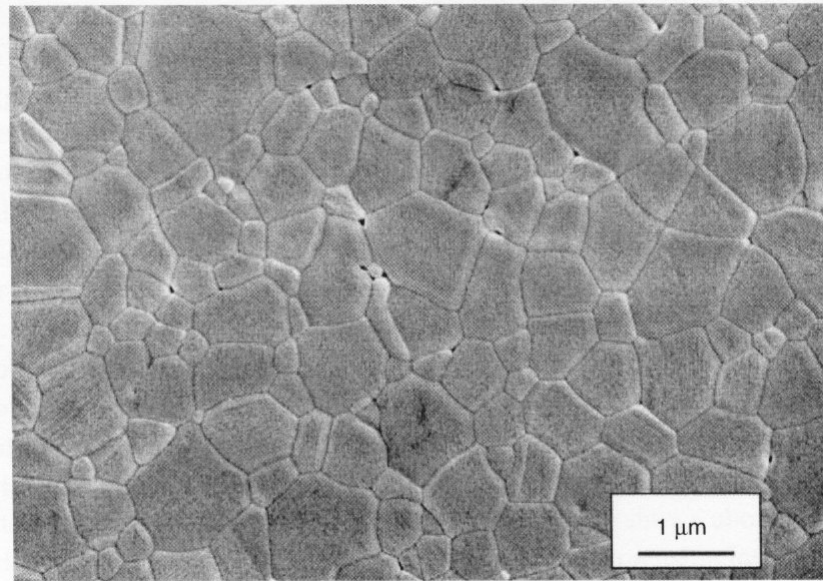
(a)



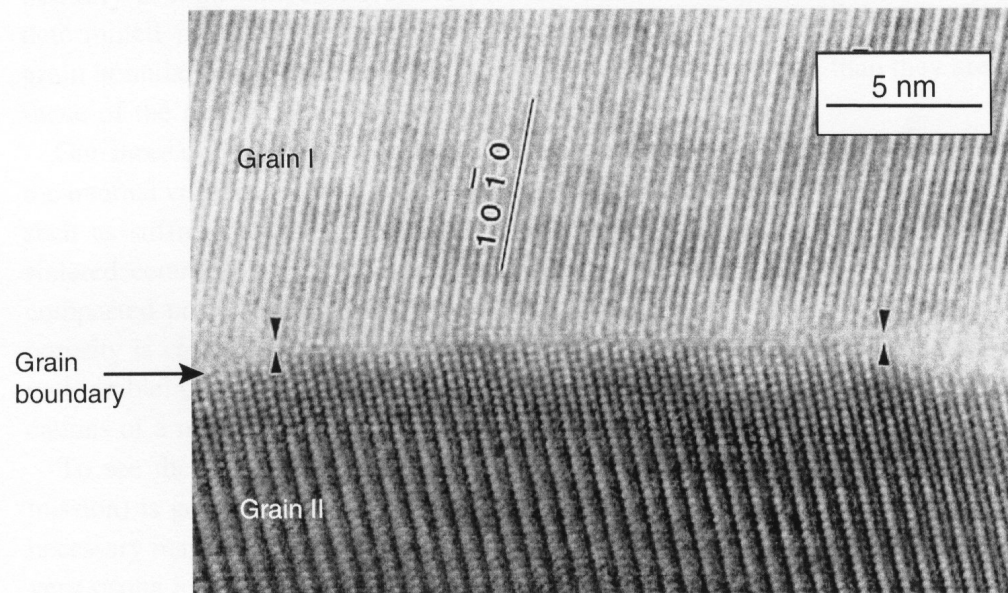
(b)

Nekoherentne granice

Postoje i polukoherentne granice (ime govori samo za sebe)



SEM slika polikristalnog uzorka korunda (Al₂O₃), na kojoj se uočava da granice kristalita u principu nisu ravne, već zakrivljene i da se kristaliti uglavnom spajaju na mjestima t.z. trojnog spoja ("triple junction").

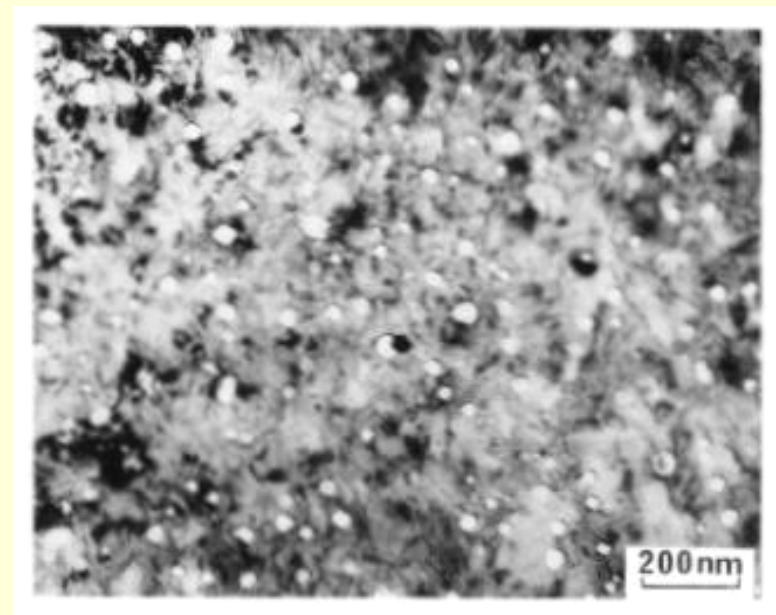
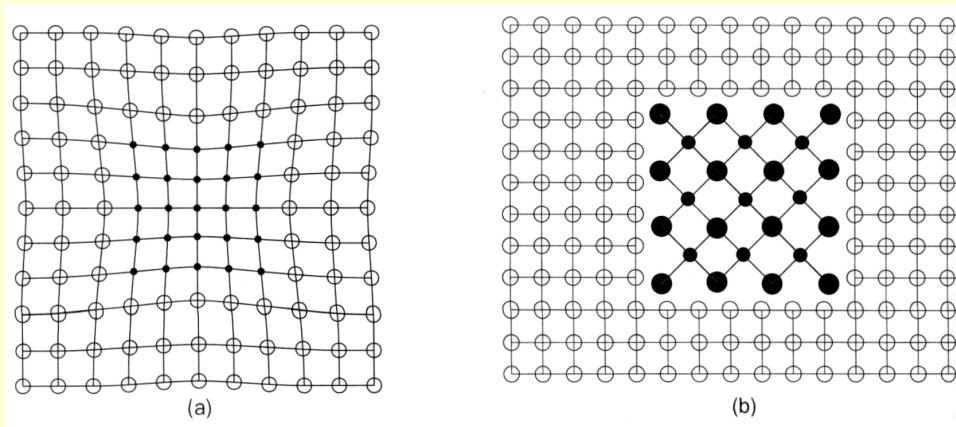


TEM sliku spoja dva kristalita u uzorku SiN; vidi se granica širine oko 1 nm u kojoj se ne uočava kristalna struktura.

Trodimenzijski (volumni) defekti

Iako bi se u višefaznim materijalima male nakupine druge faze moglo smatrati volumnim defektom u principu se ne smatraju "pravim" trodimenzijskim defektima

Pravi trodimenzijski defekti se primjerice prazna volumna mjesta u materijalima



Na slici su prikazani mjehurići plinova koji se pojavljuju nakon zračenja čelika velikim dozama neutrona