

IV. Nered u kondenziranoj materiji

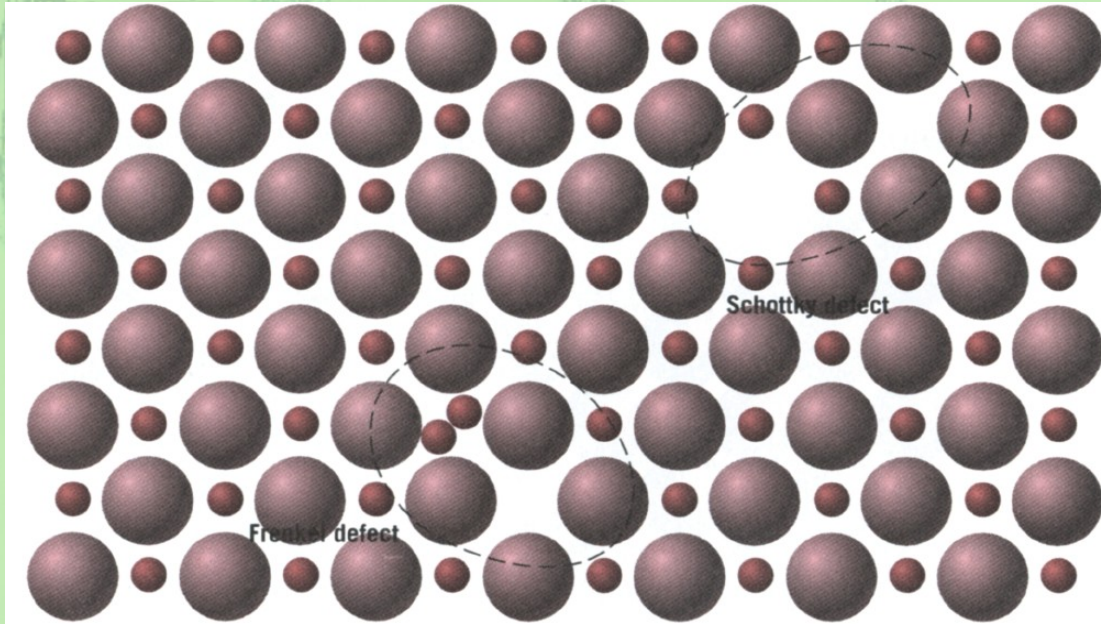
- Kristalno stanje je osnovno stanje anorganske kondenzirane materije i znatnog dijela organskih krutina. Nered je važan radi poboljšanja svojstava i stvaranja novih struktura.
- No, kristalno uređenje nikad nije savršeno – postoje DEFEKTI.
 - Točkasti defekti (vakancije, intersticijski i substitucijski atomi)
 - Linijski defekti (dislokacije)
 - (kvazi)Plošni defekti (granice zrna u polikristalima)

A. Točkasti defekti

- Odnose se na nepravilnosti koje se javljaju/odvijaju na razini jednog čvora kristalne rešetke i/ili jednog međuatomskog prostora.

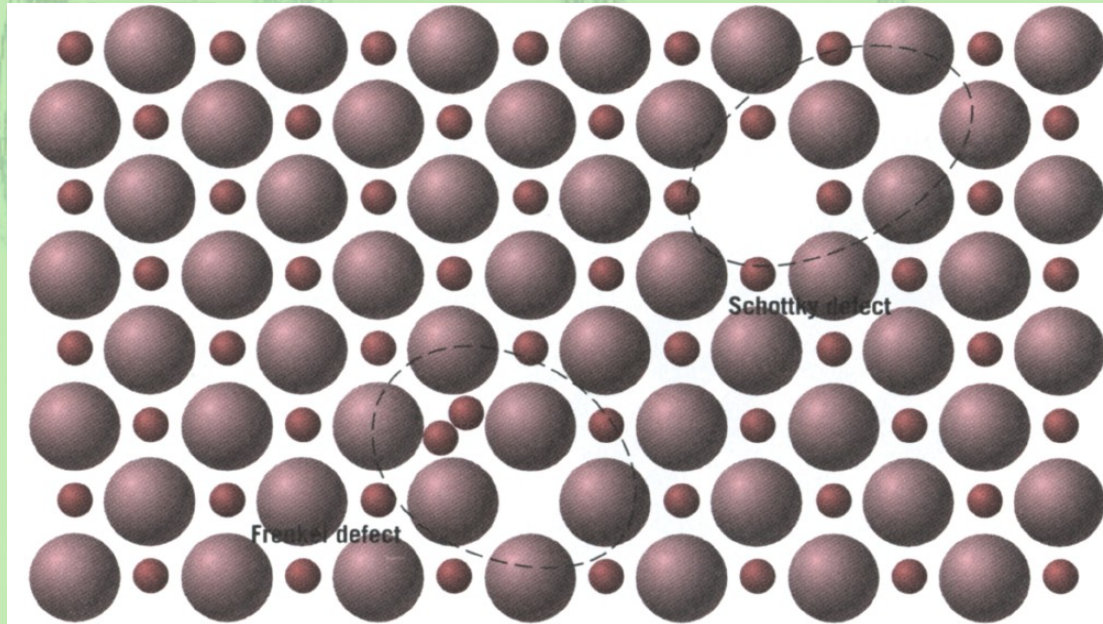


i) Schottkyeve vakancije



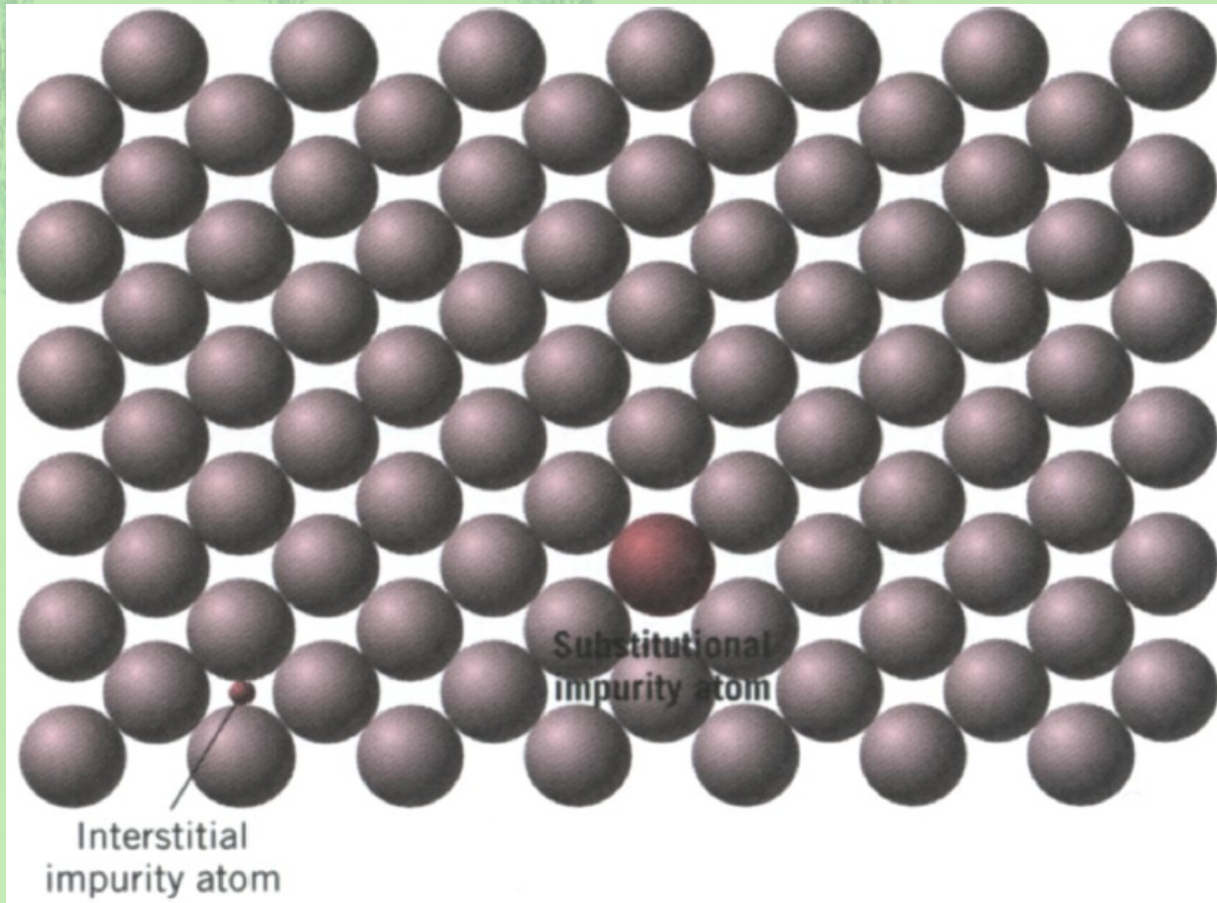
- Zbog toplinske aktivacije atom iz unutrašnjosti odlazi na prazno mjesto rešetke na površini (rjeđe na intersticijsko mjesto, u slagalinama s rijetkim pakiranjem).
- PAROVI IONSKIH vakancija nastaju u ionskim kristalima.
- Teško nastaju, npr zračenjem brzih čestica.

ii) Frenkelove vakancije



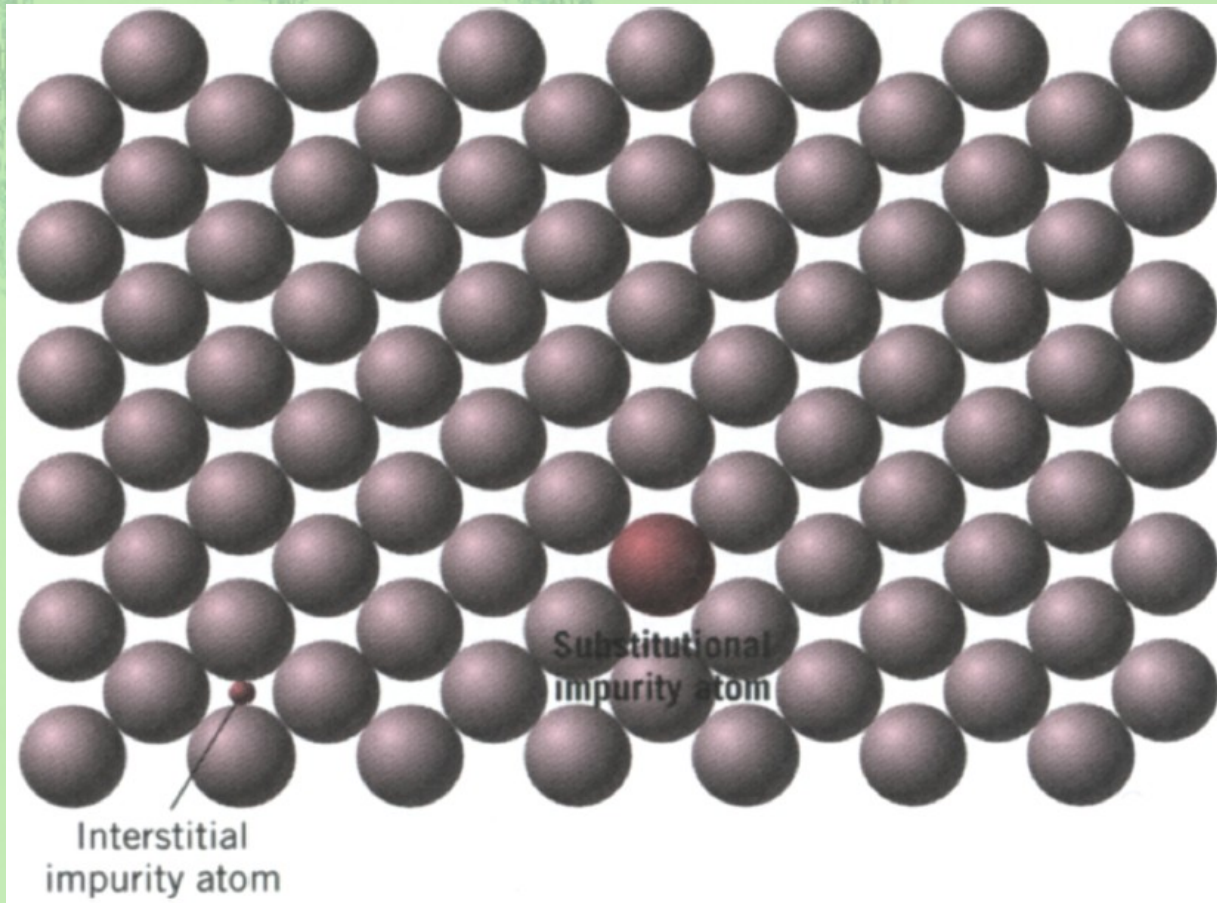
- "dislocirani atom"
- par vakancija-intersticija
- nastaju pri skrućivanju, plastičnoj deformaciji, ...
- povećavaju vodljivost elektrona u ionskim kristalima

iii) Kemijski substitucijski defekti



- Na regularno mjesto rešetke kao kemijska nečistoća ugradi se atom različit od ostalih.
- Primjer: element V grupe (As) ili III grupe (Ga) u Si (dopiranje silicija)

iv) Intersticijske nečistoće



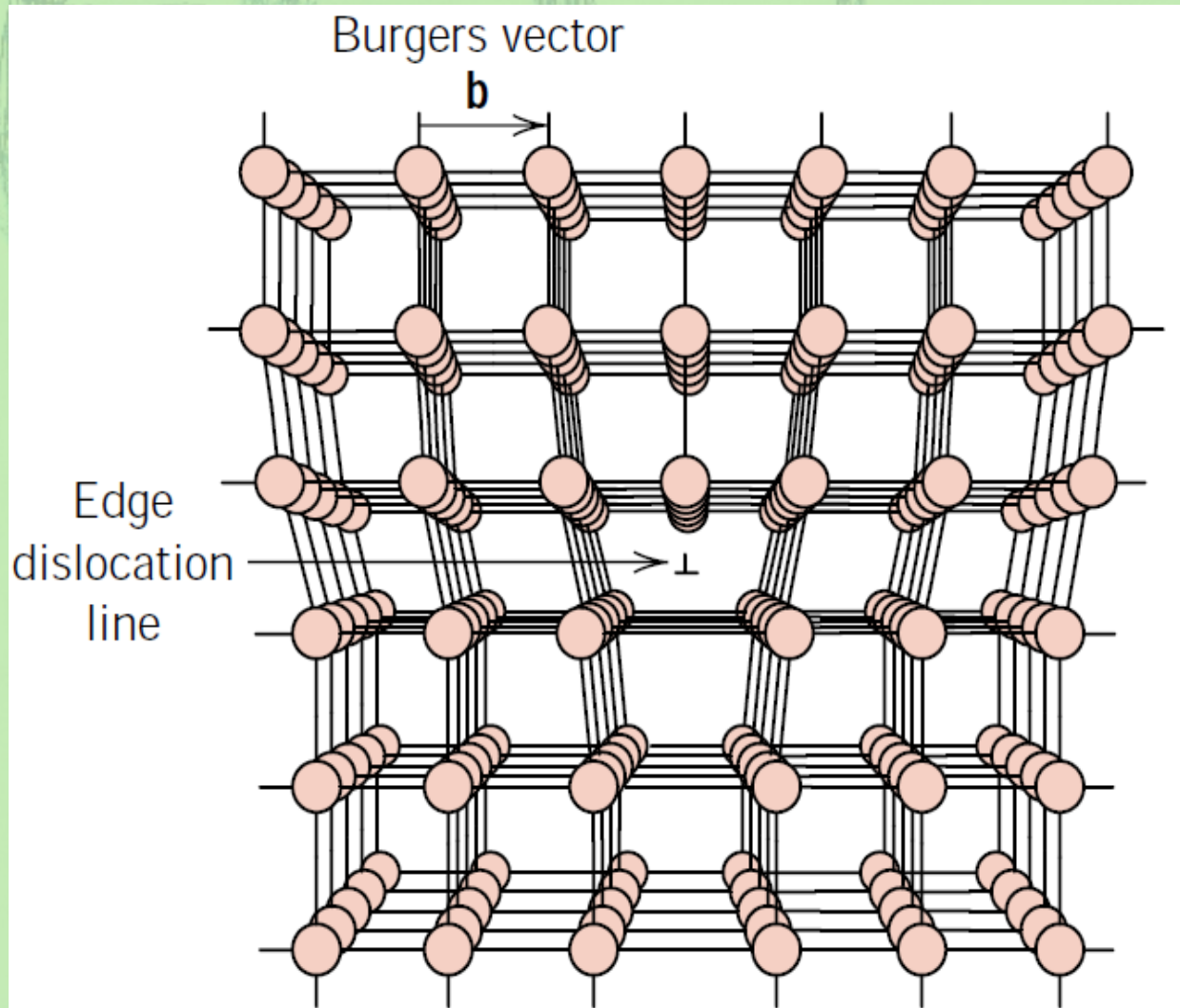
- Atom, ako je dovoljno mali, dolazi u prostor između atoma. To najčešće izaziva distorziju rešetke, pa je koncentracija tih defekata ograničena.

B. Linijski defekti

- Linijski, jer zauzimaju smjer u prostoru.
- Dislokacije, jer pretpostavljaju promjenu položaja mnogo atoma.

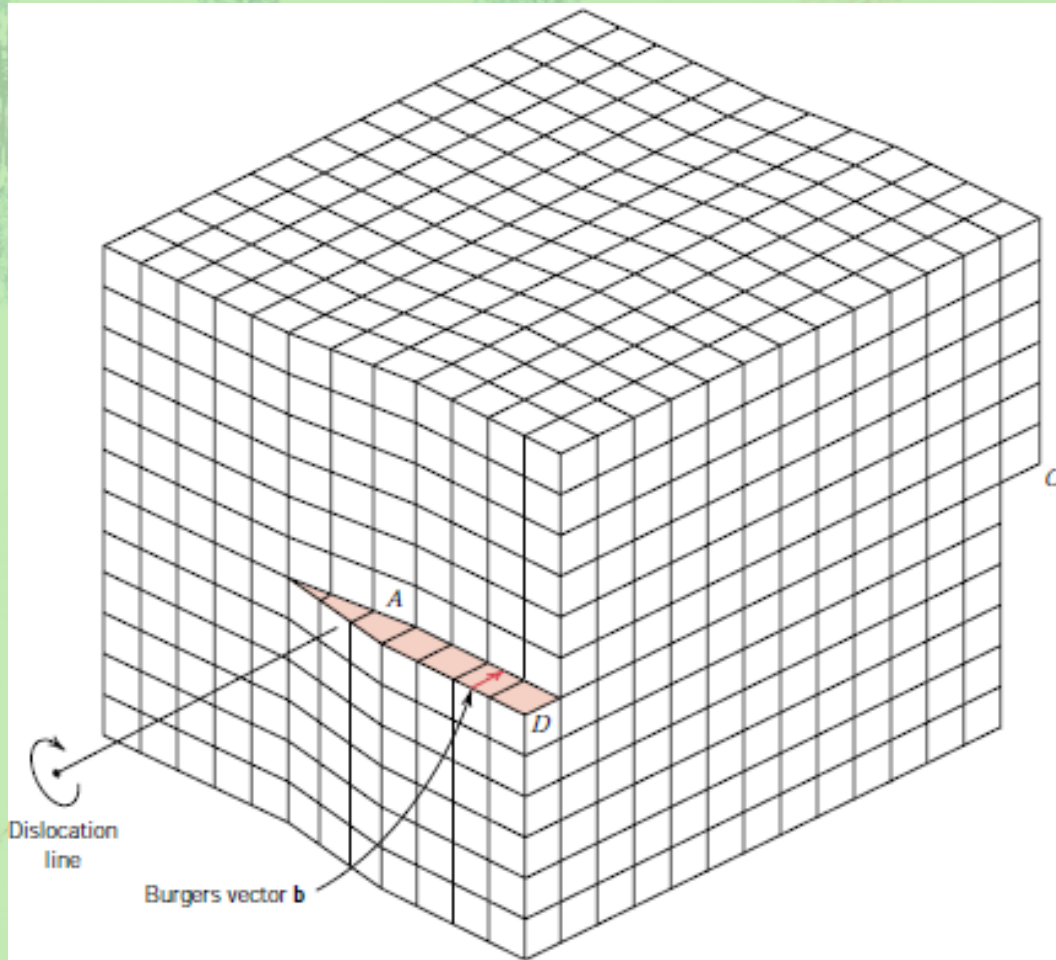


i) Rubne (bridne) dislokacije (edge dislocations)

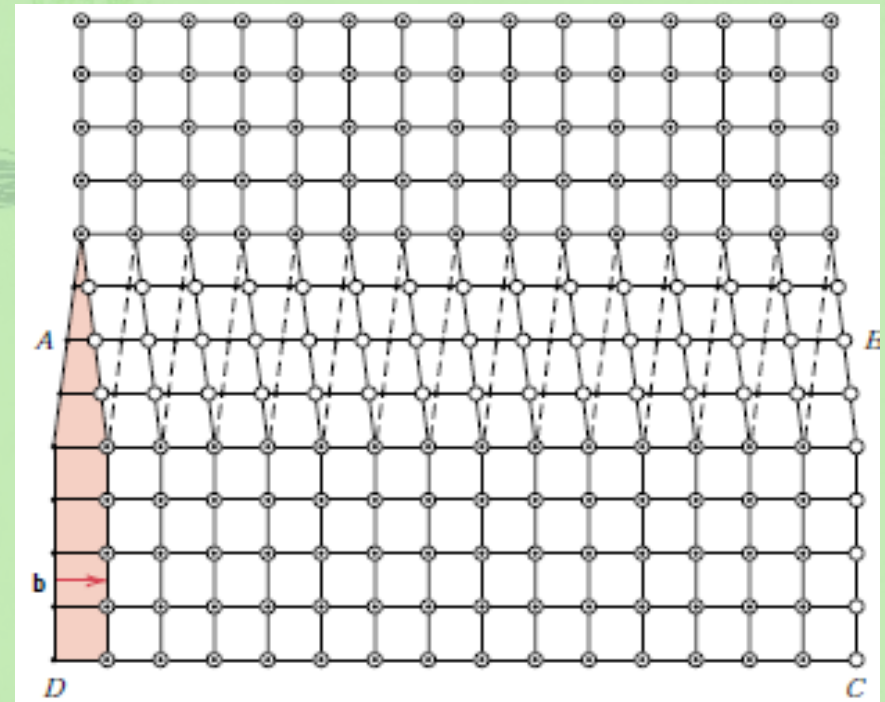


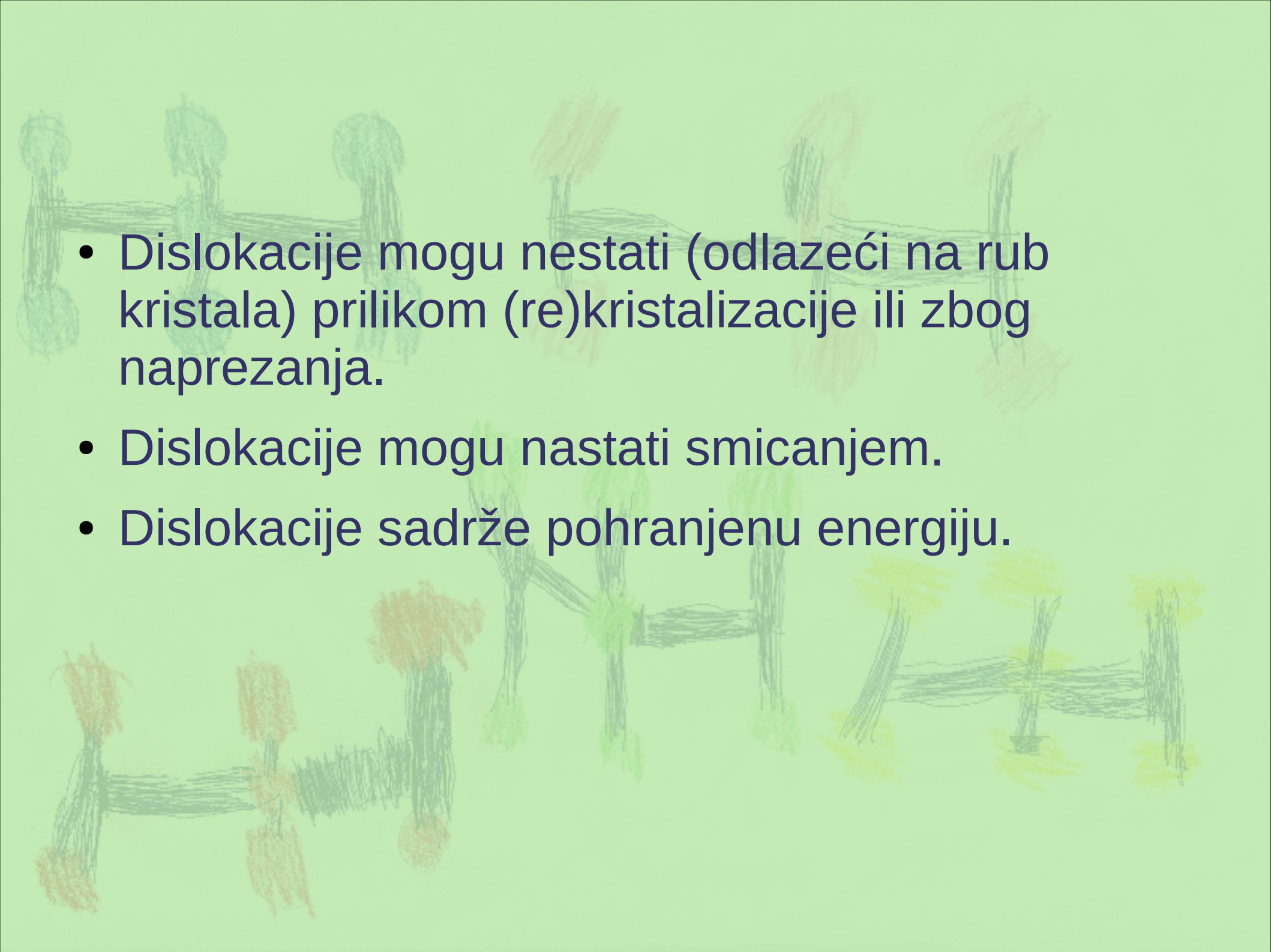
- Jedna kristalna ravnina naglo nestaje.
- Omogućuje razvlačenje metala
- "slip"

ii) Vijčane dislokacije (screw dislocations)

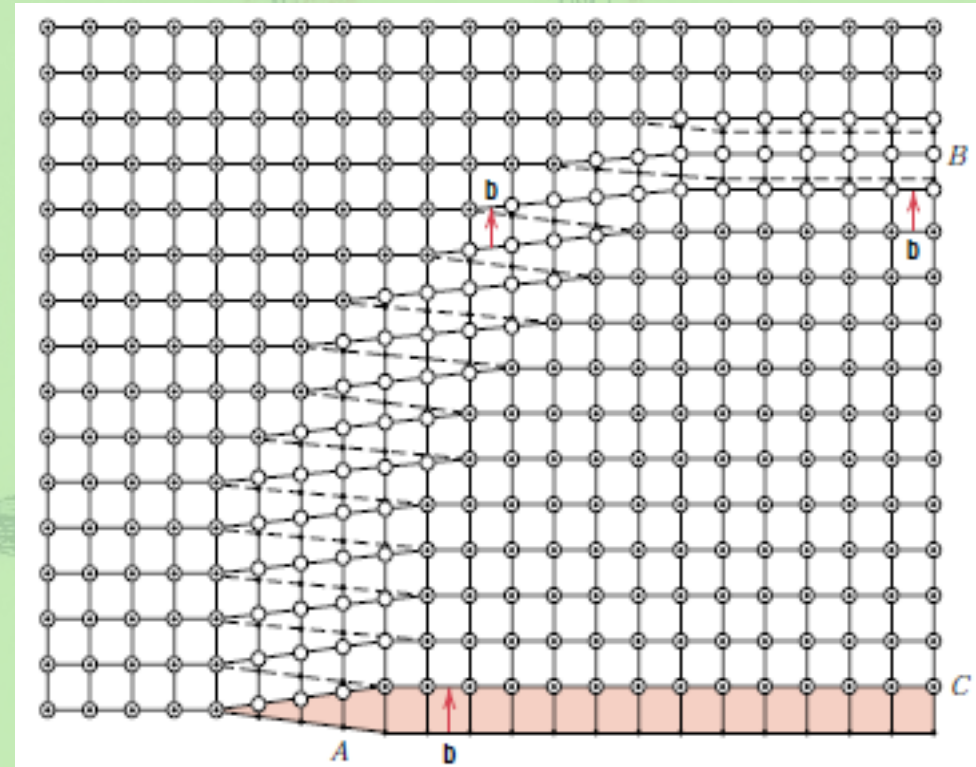
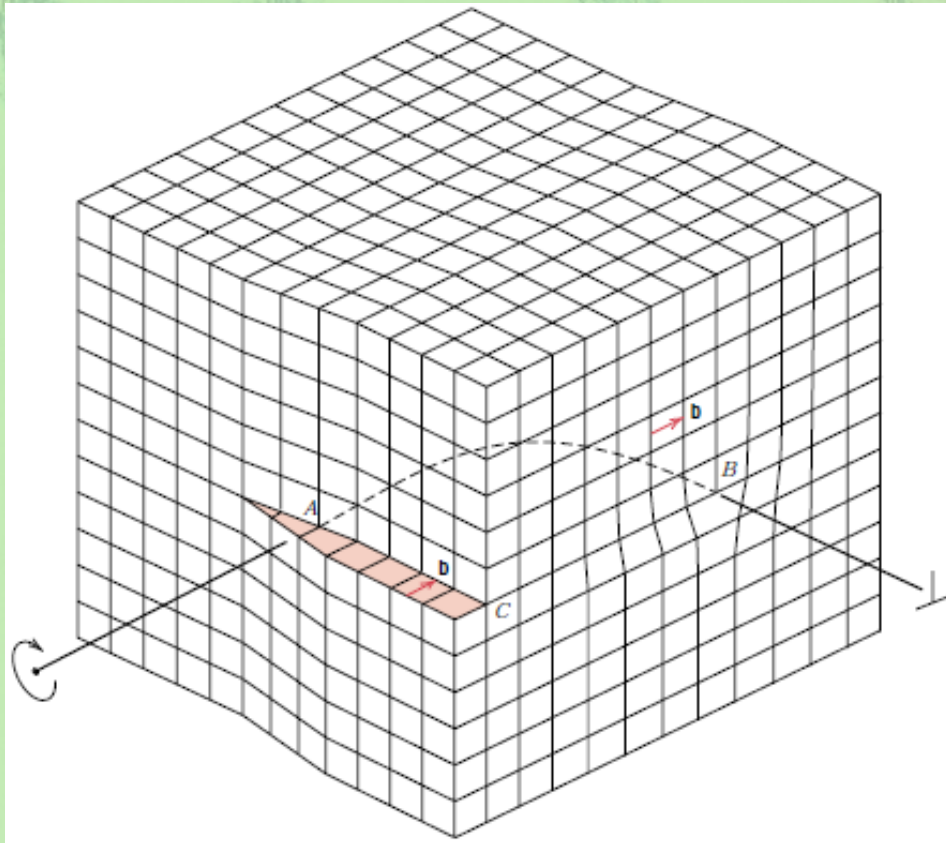


- Dvije su ravnine posmaknute jedna preko druge u nekoj duljini.
- Vijčanu simetriju bismo dobili kad bi



- 
- The background features a light green gradient with several hand-drawn diagrams of dislocations. These diagrams consist of horizontal lines representing crystal planes, with vertical lines indicating the dislocation cores. The dislocations are shown in various configurations: some are isolated, some are interacting, and some are moving. The dislocation cores are highlighted with colored scribbles in shades of blue, red, green, and yellow. The overall style is that of a hand-drawn scientific illustration.
- Dislokacije mogu nestati (odlazeći na rub kristala) prilikom (re)kristalizacije ili zbog naprezanja.
 - Dislokacije mogu nastati smicanjem.
 - Dislokacije sadrže pohranjenu energiju.

i+ii) dislokacije kombiniranog karaktera

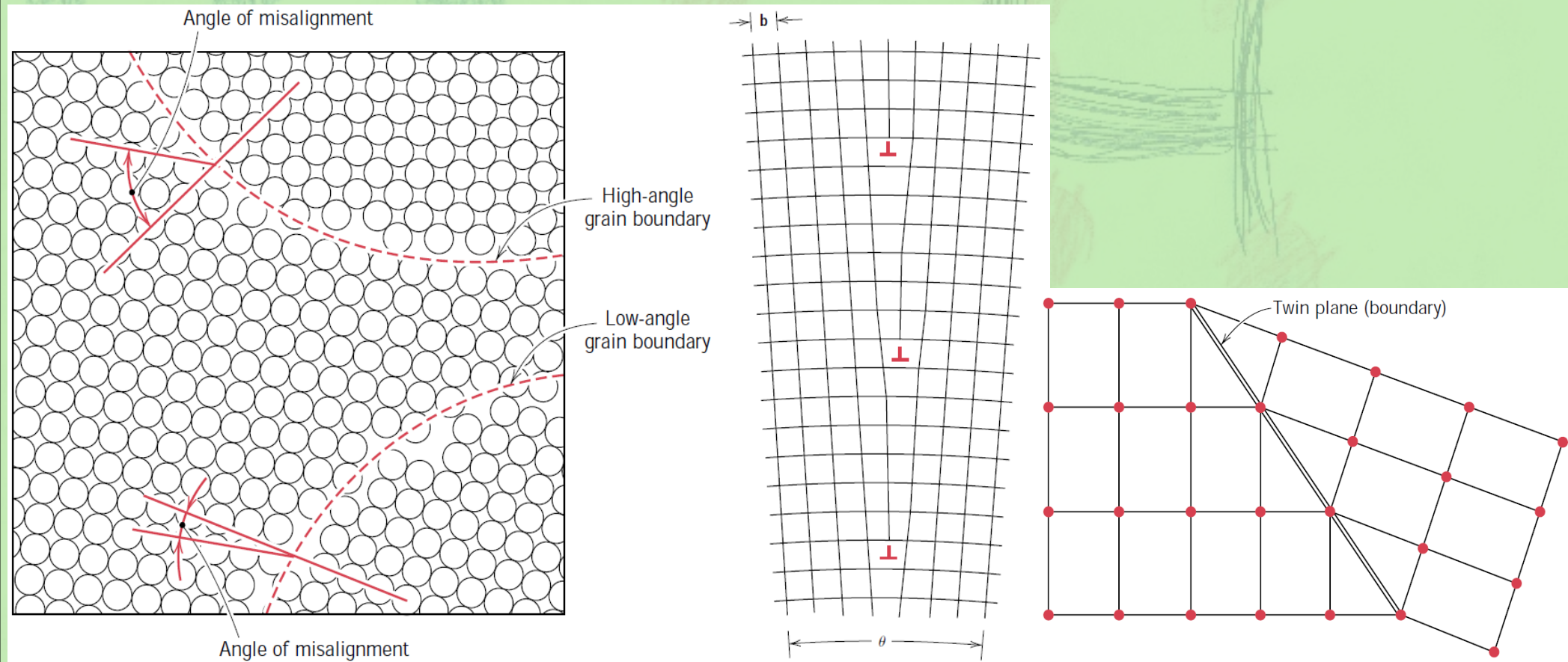


C. (kvazi)Plošni defekti



- Ovdje se radi o granicama zrna, koja karakteriziraju polikristale (npr. odljevak olova na slici). Mogu se vidjeti i nakon jetkanja.
- Svaka domena je monokristal istog kristalnog uređenja, ali različite orijentacije.
- Idealno bi granice zrna bile 2D objekti, ali u stvarnosti oni imaju i debljinu (1-2-10-50 atomskih slojeva). Unutar granica zrna vlada nered zbog prijelaza iz jedne u drugu orijentaciju kristalne strukture.

Različite granice



Visokokutna, niskokutna, dvojna (twin)

- Granice zrna sadrže i velike koncentracije dislokacija.
- Granice zrna imaju veliku energiju.

D. Utjecaj defekata na svojstva materijala

- Idealno kristalno stanje je sustav najniže energije pa su stoga sustavi s defektima u "pobuđenom stanju", jer imaju višu energiju.
- Očekuje se da defekti stoga utječu na ponašanje materijala.
- Kvantitativno izražavanje: veličina



i) neke manifestacije točkastih defekata

- Kemijski substitucijski defekti u siliciju znatno mijenjaju svojstva poluvodiča (omogućuju p-n spoj)
- Intersticijski smješten ugljik u željezu daje čelik. Sva moguća svojstva čelika i njegove vrste danas su "znanost za sebe", a značajno je to da svega do 1.7% C znatno mijenja i unaprijeđuje svojstva željeza. Nehrđajući čelik sadrži i 10-12% kroma (računajući s obzirom na polaznu Fe matricu).

i) neke manifestacije točkastih defekata

- Primjese u metalima (substitucijske ili kemijske) ili defekti umanjuju električnu vodljivost (čisti metal uvijek ima najveću vodljivost), pogotovo na nižim temperaturama.
- Nestehiometrijski kisik u visokotemperaturnim supravodičima mijenja kritičnu temperaturu.

ii) neke manifestacije dislokacija

- Jedna od najvažnijih pojava je proklizavanje ravnina u monokristalima.
- To stvara znatno nepovoljnija elastična svojstva. Npr. kod Zn se lako dogodi makroskopska plastična deformacija.
- Ako je poznato da je materijal sklon stvaranju dislokacija, načini ga polikristalom, tj. uvedi još defekata! (Radi poboljšanja mehaničkih svojstava.)

iii) neke manifestacije granica zrna

- Mehanička stabilnost

- Ograničavaju plastični tok otežavajući gibanje dislokacija
- MgB_2 supravodič je zrnate strukture (pa mu treba osigurati mehaničku potporu putem Fe oklopa)
- Žice u nanoznanosti: vrlo male žice ($L=1\mu m$, $W=100nm$, $d=20nm$) trebaju biti vrlo polikristalne, naročito za vrlo čiste metale (Au, Ag) jer se inače dogodi difuzija atoma

- Kemijske promjene

- polimorfne transformacije počinju na granicama zrna
- difuzija olakšana duž granica zrna
- primjese i precipitacija

iii) neke manifestacije granica zrna

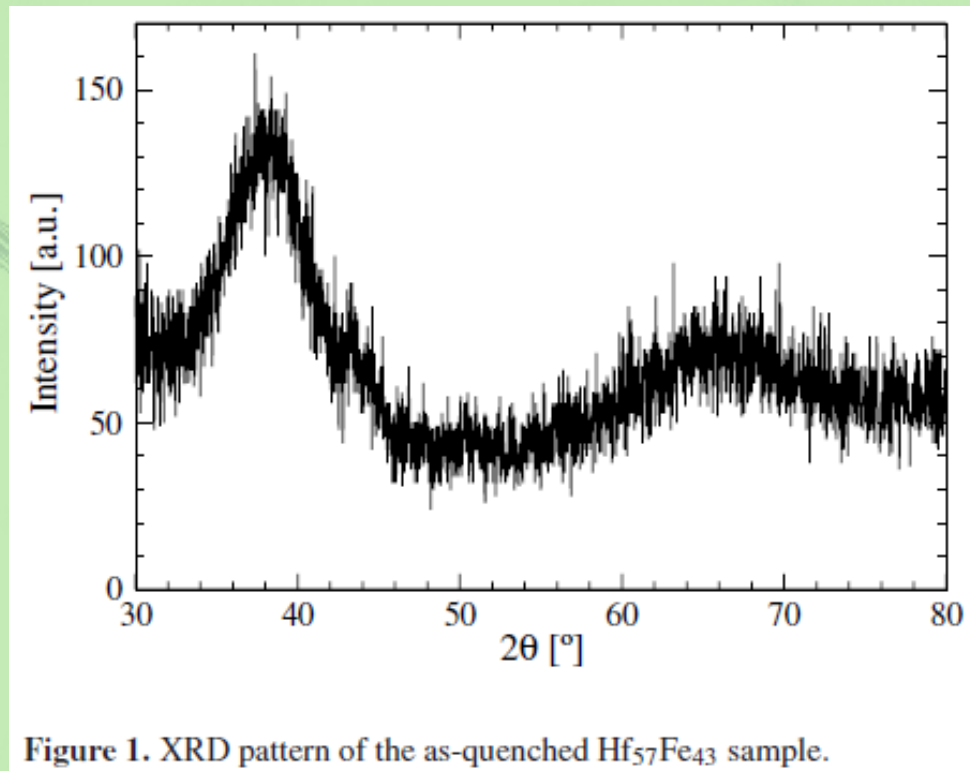
- Vođenje struje kroz supravodiče
 - na granicama zrna veliki je nered, pa je tamo supravodljivost puno slabija nego u zrnima, stoga struja ne ide ravno, nego izabire cik-cak smjerove tako da ide preko najmanje neuređenih granica zrna
- Magnetska svojstva nanokristalnih slitina
 - promjena magnetizacije odvija se gibanjem domenskih zidova, pa ju je teže promijeniti ako zidovi negdje zapnu

E. Ostale vrste nereda u materijalima

- Ako je idealno kristalno stanje stanje najniže energije, onda svako odstupanje od tog stanja predstavlja nered.
- Najočigledniji primjer je AMORFNO STANJE, gdje nekakvo uređenje ima doseg od svega nekoliko atomskih razmaka. Amorfno je stanje slično zamrznutoj tekućini.
- Volumni nered, makroskopski, pore, pukotine, druge faze i materijali (oksidi)
- Toplinski nered – vibracija atoma – prekidanje veza

F. Nekristalno stanje – jaki nered

- Biološki sustavi, Plastike, Stakla, Metalne slitine, Fluidi
- To su prostorne 3D nepravilnosti
- Zovu se **amorfni**.



Tekućine

- Povećanje T uzrokuje nastanak vakancija, i kad je njih oko 1%, dogodi se taljenje (T_m).
- Taljenjem se volumen
 - kod metala povećava (2-4%)
 - kod kovalentnih spojeva smanjuje (7-8% ili 9% voda)
- Za taljenje potrebno dovoditi toplinu pri konst. T

Stakla

- Stakla su po strukturi slična tekućinama, no karakterizira ih da nisu u termodinamičkoj ravnoteži.
- Hlađenjem se stakla ponašaju kao i tekućine, smanjujući volumen zbog sve gušćeg pakiranja. To naglo prestaje pri T_g , gdje se naglo smanji $1/V(dV/dT)$
- Prijelaz drugog reda, ne treba dodatna toplina, kontinuirano, pa se ne vidi u c_p .
- Stakla nemaju dislokacije ni granice zrna.
- Najjednostavnije staklo: B_2O_3

Polimeri

- Ravni ili smotani lanci: utječe na svojstva
- Molekulska masa: utječe na talište
- Konformacijski nered: T i G
 - elastičnost, klupčasta struktura
 - guma se jako rastegne uz slabo naprezanje
 - savijanje ili smatanje uslijed rotacije veza je konformacijska entropija
- Konfiguracijske varijacije
 - izomeri propanola: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ i $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$: reaktivnost
 - stereoizomeri: izotaktični i ataktični: gustoća, struktura, otpornost
 - geometrijski izomeri: cis i trans (prirodna)guma: elastičnost, varijabilnost
 - grananje
 - crosslinking

Čvrste otopine

- Primjesni atomi nasumično se ugrađuju u rešetku domaćina (matricu), npr Zn u Cu (čvrstoća, otpornost, obrada) ili Ni u Cu, ali Al u Cu samo do 20%.
- Uvjeti: atomske veličine do 15% razlike, kristalne strukture barem slične gustim slagalinama, mala razlika u elektronegativnosti, viša valencija.
- Težinski postotci naspram atomskih udjela !
- Intersticijske čvrste otopine: C u Fe, u šuplinu u središtu jedinične fcc ćelije, no prijelaz u bcc izaziva velika naprezanja
- Keramike: U MgO ide Fe^{2+} , a Ca^{2+} ne ide zbog većeg polumjera, no Li^+ unatoč istog polumjera ne ide zbog valencije
- Nestehiometrijski spojevi: defekti zbog očuvanja naboja (vakancije u FeO utječu na difuziju).
- Kopolimeri.