

IV. dio
Kristalni nered.

V. Kristalni nered

Dosad smo se bavili proučavanjem "savršenih" kristala, no kao što ćemo vidjeti u nastavku, na konačnoj temperaturi savršena periodičnost kristala je djelomično narušena raznovrsnim defektima. Povećavanjem temperature koncentracija defekata raste sve do točke tališta ili sublimacije kada se periodičnost kristala potpuno izgubi. Važnost proučavanja defekata u kristalu leži u tome što bitna svojstva kristala mogu jako ovisiti o prisutnosti defekata i njihovoj koncentraciji, npr. mehanička snaga, električna vodljivost (kod poluvodiča i ionskih kristala), boja, magnetizam (ako su defekti magnetskog tipa), itd.

1. Točkasti defekti

Defekti koji obuhvaćaju pojedinačne atome nazivaju se točkastim defektima. Najčešći primjeri su Schottky vakancije, Frenkelove vakancije, bivačkanije, itd. Schottky vakancija je tip defekta koji se javlja kada atom sa svog uobičajenog mjesta dođe na površinu kristala, ostavljajući za sobom prazninu. Zbog te praznine dolazi i do blage distorzije položaja ostalih atoma u blizini. Želimo li odrediti ravnotežnu koncentraciju defekata ovakvog tipa na temperaturi T u određenom kristalu moramo promotriti kako slobodna energija F kristala ovisi o broju takvih defekata. Naime, kristalno stanje na konstantnoj temperaturi T i konstantnom volumenu V je ono za koje je upravo slobodna energija $F = U - TS$ minimalna. Radi jednostavnosti možemo promotriti kristal s jednoatomnom bazom (npr. kristal plemenitih plinova ili metala). Formacija vakancije u takvom kristalu zahtjeva neku određenu energiju jer dolazimo iz stanja savršenog kristala u stanje u kojem je ukupna potencijalna energija kristala veća zbog neidealne raspodjele atoma usred defekata. U prvom redu možemo reći da je povećanje potencijalne energije proporcionalno broju defekata, tj. pretpostavljamo da defekti međusobno ne interagiraju. To je ispunjeno ako je koncentracija defekata dovoljno mala tako da je vjerojatnost da su dvije vakancije jako blizu jedna druge zanemariva. Dakle, slijedi:

$$U(n) = U_0 + E_v \cdot n, \quad (\text{V.1.1})$$

gdje je U_0 potencijalna energija savršenog kristala, n broj vakancija, a E_v energija formacije vakancije, odnosno promjena potencijalne energije kristala zbog formacije jedne vakancije.

Nadalje, u izrazu sa slobodnu energiju javlja se i TS član. S obzirom da nemamo razloga pretpostaviti da je pogodnije da se defekti javljaju u točno određenim dijelovima kristala, moramo pretpostaviti da je njihova raspodjela u kristalu potpuno nasumična. To se onda očituje povećanjem konfiguracijske entropije sustava. Vrijedi:

$$\Delta S = k_B \ln \omega = k_B \ln \binom{N}{n} = k_B \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (\text{V.1.2})$$

gdje je N broj "normalnih" kristalnih položaja u kojima atomi mogu sjesti. Dakle, $\binom{N}{n}$ je jednostavno broj različitih načina na koje se može odabrati n od ukupno N kristalnih položaja iz kojih se atomi "izvuku" tako da na tim mjestima imamo vakancije. Koristeći Stirlingovu aproksimaciju $\ln x! \approx x \ln x - x$ za $x \gg 1$ slijedi da je ovisnost slobodne energije o broju vakancija:

$$F(n) = U_0 + E_v \cdot n - k_B T [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]. \quad (\text{V.1.3})$$

Ravnotežni broj vakancija je onaj pri kojemu derivacija slobodne energije po n iščezava:

$$\frac{\partial F(n)}{\partial n} = E_v - k_B T [\ln(N-n) + 1 - \ln n - 1] = 0. \quad (\text{V.1.4})$$

Preuređivanjem slijedi:

$$\ln \left(\frac{n}{N-n} \right) = -\frac{E_v}{k_B T}. \quad (\text{V.1.5})$$

Obično je ravnotežni udio vakancija za veliku većinu materijala jako mali (tipično manje od 0.1% čak i blizu tališta), tj. vrijedi $n \ll N$ pa n u nazivniku u (V.1.5) možemo zanemariti. Time napokon dobivamo:

$$\chi_v = \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E_v}{k_B T}\right), \quad (\text{V.1.6})$$

gdje je χ ravnotežni udio vakancija na temperaturi T .

U ionskim kristalima obične vakancije nisu toliko učestale jer narušavaju lokalnu nabojnu neutralnost. Učestaliji je tip defekata koji se naziva bivakancija, gdje anion i kation zajedno iz svojih normalnih položaja prelaze na površinu kristala. Sličan račun kao i za obične Schottky vakancije bi rezultirao time da koncentracija bivkancija eksponencijalno ovisi o inverzu temperature.

Drugi tip učestalih točkastih defekata je Frenkelova vakancija, gdje atom iz svog normalnog položaja u kristalu dođe na intersticijsku poziciju. Želimo li odrediti koncentraciju takvih defekata na nekoj temperaturi T slijedimo isti recept kao i za slučaj Scottky defekata. Dakle, formacija takvih defekata povećava potencijalnu energiju za iznos koji nazivamo energija formacije intersticije E_I , i također dolazi do porasta konfiguracijske entropije, koji je dan sa:

$$\Delta S = k_B \ln \omega = k_B \ln \left[\binom{N}{n} \binom{N'}{n} \right], \quad (\text{V.1.7})$$

gdje je n broj intersticija, N broj normalnih kristalnih pozicija, a N' broj intersticijskih pozicija u kristalu na koje atom može doći. Ako opet tražimo minimum slobodne energije po broju defekata, uz Stirlingovu aproksimaciju i pretpostavku da je broj intersticija puno manji od N i N' naposljetku dobivamo:

$$n = \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{E_I}{2k_B T}\right). \quad (\text{V.1.8})$$

Bitno je naglasiti da su točkasti defekti uvijek stabilni na konačnoj temperaturi, jer obično povećanje konfiguracijske entropije za male n nadvladava efekt povećanja potencijalne energije usred formacije defekata. Kao posljedicu toga nemoguće je sintetizirati kristal koji nema neki konačan udio točkastih defekata.

Što se tiče samih vrijednosti energija formacija raznih tipova točkastih defekata, oni se mogu numerički izračunati vrlo jednostavno za kristale koji su dobro opisani modelima u kojima je potencijalna energija između bilo koja dva atoma u kristalu dana nekim analitičkim izrazom, npr. Morseov potencijal za kristale plemenitih plinova ili kulonski potencijal za ionske kristale (iako zahtjev naboje neutralnosti otežava izračune). Što se tiče kristala npr. metala situacija je znatno kompliciranija. Naime, tu treba uzeti u obzir i kako intersticija ili vakancija utječe ne samo na okolne ione nego i na delokalizirane elektrone što je nemoguće opisati bez naprednijih kvantnomehaničkih izračuna. Nadalje, takve metode ulijevaju i sumnju u konačne dobivene rezultate jer rezultati mogu značajno varirati ovisno o specifičnostima početnih uvjeta ili odabira potencijala, te drugih parametara koji definiraju kako se račun treba izvršiti. Stoga je bitna i eksperimentalna potvrda, te postoje razvijene metode s kojima je moguće odrediti energiju formacije defekata u metalima. Jedan primjer je mjerenje vodljivosti u metalima. Naime, metal se drži na određenoj temperaturi T dovoljno dugo da se postigne ravnotežna koncentracija defekata, a zatim se naglo ohladi (eng. "quenching") na dovoljno nisku temperaturu na kojoj je mobilnost iona dovoljno mala da se defekti "zamrznju" (obično je dovoljno niska i sobna temperatura). Taj proces se onda ponavlja više puta tako da se metal drži dovoljno dugo na različitim temperaturama pa uvijek brzo ohladi na istu temperaturu, nakon čega se izmjeri otpornost. Promjena otpornosti se onda isključivo javlja zbog različitih koncentracija defekata, iz čega se onda uz određene pretpostavke može izvući energija formacije defekata.

Što se tiče linijskih defekata, kao što su dislokacije ili slično, ispostavlja se da su na konačnoj temperaturi u velikoj većini slučajeva nestabilni. Razlog tome je što obuhvaćaju veliki broj atoma pa je energija formacije

značajna, a s druge strane promjena konfiguracijske entropije je manja nego kod točkastih defekata. To znači da je u principu moguće sintetizirati kristale bez dislokacija ili sličnih defekata.

Primjer V.1.1

Pretpostavi da je energija potrebna za izvlačenje atoma Na iz unutrašnjosti kristala Na na površinu jednaka 1 eV. Odredi koncentraciju Schottky defekata na 300 K.

Koncentracija Schottky defekata na temperaturi T dana je sa:

$$\chi_v = \exp\left(-\frac{E_v}{k_B T}\right), \quad (\text{V.1.9})$$

gdje je $k_B = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ i $E_v = 1 \text{ eV}$.

Uvrštavanjem slijedi:

$$\chi_v = 1.585 \times 10^{-17}. \quad (\text{V.1.10})$$

Možemo zaključiti da su pretpostavke koje smo koristili u izvodu formule (V.1.6) valjane.

2. Difuzija

Defekti u kristalu obično nisu fiksirani nego se konstantno gibaju unutar kristala. Općenito možemo zamisliti da se svi atomi u kristalu povremeno i nasumično izmjenjuju sa susjednim atomima. Naravno, da se jedan takav proces dogodi potrebno je nadvladati ili tunelirati kroz potencijalnu barijeru. To znači da ako u nekom trenutku u jednom dijelu kristala imamo više defekata nego u drugom sustav će težiti ravnotežnom stanju u kojem su defekti ravnomjerno raspoređeni kroz cijeli kristal. To je jednostavno posljedica statistike, npr. zamislimo li dvije susjedne kristalne ravnine s različitim koncentracijama defekata, i uzmemo li da se dogodi određeni broj nasumičnih izmjena atoma između tih dviju ravnina, onda je vjerojatnije da će konačno stanje biti takvo da je razlika u koncentracijama defekata manja. Ovaj fenomen možemo okarakterizirati veličinom koja se naziva tok defekata J (analogno kao i tok topline kada imamo gradijent temperature), za koju vrijedi:

$$\vec{J} = -D \nabla n, \quad (\text{V.2.11})$$

gdje je D konstanta proporcionalnosti koju nazivamo difuzivnost. Difuzivnost naravno ovisi o tipu kristala i tipu defekata, ali i o temperaturi. Naime, vjerojatnost da se defekt pomakne ovisi o njegovoj energiji naspram energije barijere kroz koju mora tunelirati (aktivacijska energija E_A). Slijedi da je:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right), \quad (\text{V.2.12})$$

gdje D_0 nazivamo koeficijentom difuzije.

Zadatak V.2.1

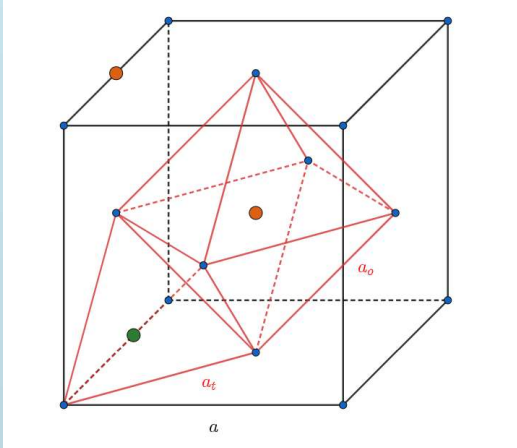
Promotri aluminij koji sadrži nečistoće bakra. Na površini aluminija je atomski udio nečistoća 0.19%, a 1.22 mm u unutrašnjosti 0.18%. Odredi tok atoma bakra u unutrašnjost na 500 °C. Aluminij čini FCC rešetku konstante $a = 0.4049 \text{ nm}$. Konstanta difuzije bakra u aluminiju je $D_0 = 0.15 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

3. Intersticije u FCC i BCC rešetki

U sljedeća dva primjera ćemo proučiti osnovna svojstva intersticijskih pozicija u dvjema strukturama koje se učestalo pojavljuju: FCC i BCC rešetka. U ovim strukturama javljaju se oktaedarske i tetraedarske intersticije.

Primjer V.3.1

Odredi broj oktaedarskih i tetraedarskih intersticija u FCC rešetki po konvencionalnoj ćeliji, te maksimalni radijus atoma koji može sjesti u te pozicije bez deformacije okolnih atoma.



FCC ćelija prikazana je na slici lijevo. Očito se jedna oktaedarska intersticija nalazi u središtu konvencionalne ćelije (narančasta točka), no možemo uočiti i da na polovištu svakog brida imamo oktaedarsku intersticiju. Jedna od njih je prikazana kao druga narančasta točka. No, intersticije na polovici brida su podijeljene između 4 konvencionalne ćelije, pa je ukupni broj oktaedarskih intersticija po konvencionalnoj ćeliji:

$$N_o = 1 + 12 \cdot 1/4 = 4 \quad (\text{V.3.13})$$

Što se tiče tetraedarskih intersticija, imamo jednu za svaki vrh kocke, tj. ukupno $N_t = 8$ po konvencionalnoj ćeliji. Također, možemo uočiti da su tetraedri i oktaedri pravilni, tj. svi bridovi su im jednake duljine i vrijedi:

$$a_t = a_o = a \frac{\sqrt{2}}{2}. \quad (\text{V.3.14})$$

Najveći mogući atom radijusa $r_{o, max}$ koji možemo smjestiti na oktaedarsku intersticiju bez deformacije okolnih atoma dan je uvjetom:

$$2R + 2r_{o, max} = a, \quad (\text{V.3.15})$$

gdje je $4R = a\sqrt{2}$ jer se atomi dodiruju po plošnoj dijagonali u FCC strukturi. Iz toga slijedi:

$$r_{o, max} = (\sqrt{2} - 1)R \approx 0.41R. \quad (\text{V.3.16})$$

Najveći mogući atom radijusa $r_{t, max}$ koji možemo smjestiti na tetraedarsku intersticiju ispunjava uvjet:

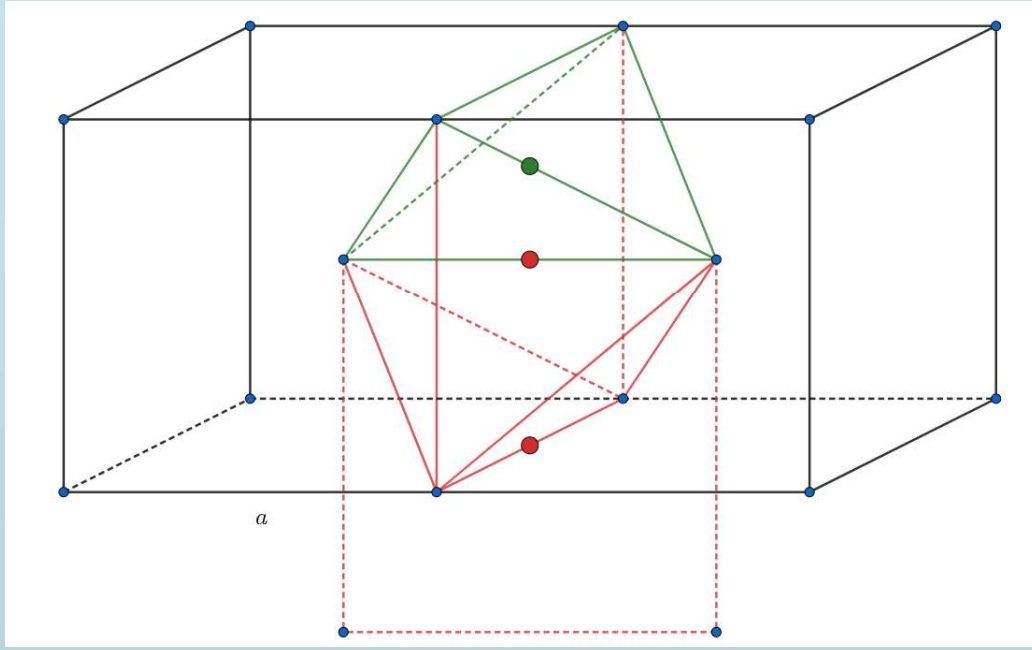
$$r_{t, max} + R = d, \quad (\text{V.3.17})$$

gdje je d udaljenost centra tetraedra (zelena točka) do jednog od vrhova. Lako se može pokazati da je $d = \sqrt{3}/(2\sqrt{2})a_t$ pa kombiniranjem sa (V.3.14) dobivamo:

$$r_{t, max} = \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) R \approx 0.225R. \quad (\text{V.3.18})$$

Primjer V.3.2

Odredi broj oktaedarskih i tetraedarskih intersticija u BCC rešetki po konvencionalnoj ćeliji, te maksimalni radijus atoma koji može sjesti u te pozicije bez deformacije okolnih atoma.



Na gornjoj slici crvenom točkom su nacrtane dvije pozicije oktaedarskih intersticija, te zelenom točkom jedna pozicija tetraedarske intersticije. Uočavamo da na polovištu svake stranice i svakog brida imamo jednu oktaedarsku intersticiju, no one se nalaze unutar dvije, odnosno četiri različite konvencionalne ćelije, tj. broj oktaedarskih intersticija po konvencionalnoj ćeliji je:

$$N_o = 6 \cdot 1/2 + 12 \cdot 1/4 = 6. \quad (\text{V.3.19})$$

Što se tiče tetraedarskih intersticija po simetriji vidimo da na svakoj stranici imamo 4 takve intersticije, no svaka od njih se nalazi unutar dvije konvencionalne ćelije. Dakle, broj tetraedarskih intersticija po konvencionalnoj ćeliji je:

$$N_t = 6 \cdot 4 \cdot 1/2 = 12. \quad (\text{V.3.20})$$

Najveći atom koji može sjesti na oktaedarsko intersticijsko mjesto ima radijus dan uvjetom:

$$2r_{o, \max} + 2R = a, \quad 4R = a\sqrt{3}, \quad (\text{V.3.21})$$

iz čega slijedi:

$$r_{o, \max} = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right) R \approx 0.155R \quad (\text{V.3.22})$$

Centar tetraedarske intersticije je jednako udaljen od svih vrhova tetraedra i lako se vidi da je udaljenost $d = \sqrt{(a/2)^2 + (a/4)^2} = a\sqrt{5}/4$, pa slijedi:

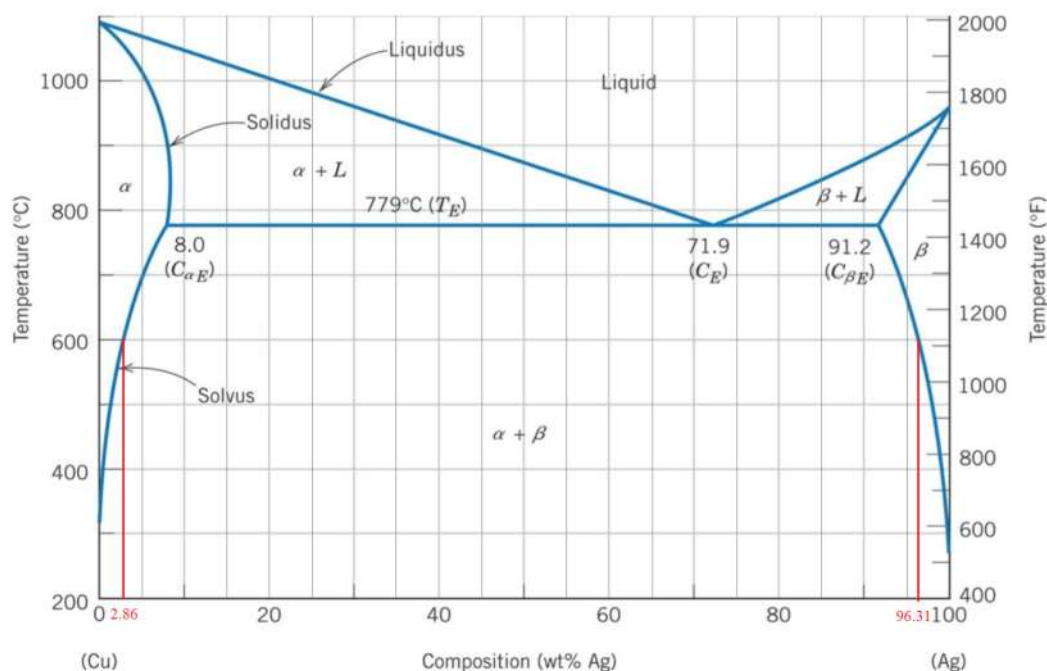
$$r_{t, \max} + R = d, \quad r_{t, \max} = \left(\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{3}} - 1 \right) R \approx 0.29R \quad (\text{V.3.23})$$

Valja naglasiti da su intersticijske pozicije u BCC rešetki nepravilne. Sa slike u primjeru (V.3.2) može se uočiti da bridovi tetraedra/okteadra nisu svi jednakih duljina. Također je važno primjetiti da je nacrtani tetraedar potpuno "uronjen" u oktaedar, tj. nije moguće istovremeno popuniti sve tetraedarske i oktaedarske intersticije istovremeno, no koncentracija defekata je ionako u realnosti jako mala pa "efektivni" broj intersticijskih pozicija nije bitno drugačiji od broja navedenog u gornjim primjerima (npr. za potrebe računanja konfiguracijske entropije).

Dodatno, što se tiče formacije i dinamike defekata osim veličine samih intersticija naspram veličine intersticijskih atoma bitan je i faktor pakiranja strukture. Tako npr. unatoč što FCC rešetka posjeduje znatno veću oktaedarsku intersticiju konstanta difuzivnosti je manja i aktivacijska energija veća za ugljik u FCC željezu nego u BCC željezu jer gušće pakiranje FCC rešetke otežava sami preskok u oktaedarsku intersticiju.

4. Čvrste otopine

Dosad smo razmatrali jednofazne sustave, no široku primjenu imaju i takozvani višefazni materijali. Ovdje se ograničavamo na tzv. čvrste otopine. Primjeri su legure metala. Najbitniji pojmovi koje ćemo susretati su granica topljivosti i eutektička temperatura. Granica topljivosti je pojam koji govori koliki maseni udio nekog elementa možemo ugraditi u kristalnu strukturu nekog drugog elementa. Eutektička temperatura je najniža moguća temperatura taljenja čvrste otopine za bilo koji maseni omjer materijala koji čine otopinu. Ravnotežna stanja čvrstih otopina za razne temperature i kompozicije prikazuju se faznim dijagramima. Na donjoj slici prikazan je fazni dijagram za $Cu - Ag$ slitinu. Na x -osi je naznačen maseni udio srebra u leguri, a na y osi je dana temperatura. Vidimo da u širokom području ispod $779^\circ C$ imamo koegzistenciju tzv. α i β faze. Npr. α faza je jednostavno rečeno faza koju sačinjava kristalna struktura bakra u kojoj je "otopljen" neki maseni udio srebra. Maksimalni udio srebra koji se može otopiti na nekoj temperaturi dan je granicom topljivosti. Vidimo da iznad $1100^\circ C$ imamo isključivo tekuću fazu. Također je lako identificirati eutektičku temperaturu od $779^\circ C$.



Slika V.4.23: Fazni dijagram za $Cu - Ag$ slitinu.

Mnoga svojstva materijala ovise o udjelu pojedinih faza pa nas stoga zanima kako iz faznih dijagrama za određenu mješavinu i pri određenoj temperaturi odrediti koje faze su prisutne i u kojem masenom udjelu. Npr. iz faznog dijagrama na slici (V.4.23) želimo odrediti koje faze i u kojem udjelu su prisutne na 600°C za leguru koja se sastoji od 60% Cu i 40% Ag.

Pogledamo li fazni dijagram vidimo da u tim uvjetima imamo koegzistenciju α i β faze. Također vidimo da je udio srebra u α fazi na 600°C jednak 2.86%, a udio srebra u β fazi 96.31%. Ako označimo maseni udio srebra u leguri sa $\omega(\text{Ag})$, udio srebra u α fazi sa $\omega(\text{Ag}, \alpha)$, udio srebra u β fazi sa $\omega(\text{Ag}, \beta)$, te masene udjele α i β faza sa $\omega(\alpha)$ i $\omega(\beta)$, onda slijedi:

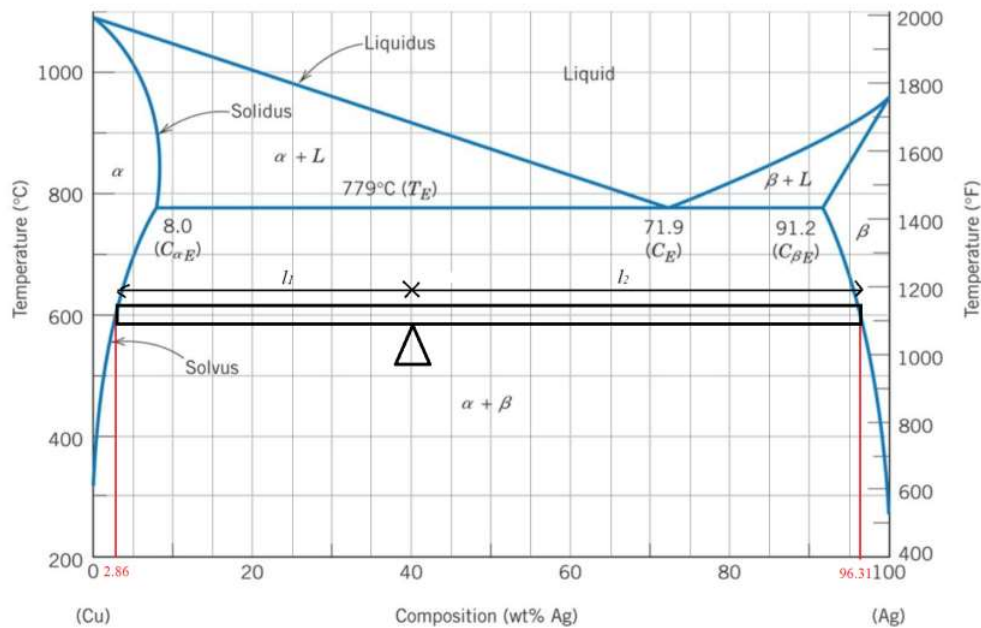
$$\omega(\text{Ag}) = \omega(\text{Ag}, \alpha) \times \omega(\alpha) + \omega(\text{Ag}, \beta) \times \omega(\beta), \quad (\text{V.4.24})$$

$$\omega(\alpha) + \omega(\beta) = 1. \quad (\text{V.4.25})$$

Uvrštavanjem (V.4.25) u (V.4.24) slijedi:

$$\omega(\alpha) = \frac{\omega(\text{Ag}, \beta) - \omega(\text{Ag})}{\omega(\text{Ag}, \beta) - \omega(\text{Ag}, \alpha)} = 0.602, \quad \omega(\beta) = \frac{\omega(\text{Ag}) - \omega(\text{Ag}, \alpha)}{\omega(\text{Ag}, \beta) - \omega(\text{Ag}, \alpha)} = 0.398. \quad (\text{V.4.26})$$

Izvedene formule za $\omega(\alpha)$ i $\omega(\beta)$ mogu se slikovitije prikazati na faznom dijagramu, kao na donjoj slici.



Slika V.4.24: Prikaz pravila poluge.

Možemo napisati:

$$\omega(\alpha) = \frac{l_2}{l_1 + l_2}, \quad \omega(\beta) = \frac{l_1}{l_1 + l_2}, \quad (\text{V.4.27})$$

tj. možemo zamisliti polugu s osloncem koji je definiran omjerima elemenata u leguri i temperaturom, te nacrtati krakove poluge do granica topivosti s lijeve i desne strane. Tada je udio faze koja se nalazi na lijevoj strani pomnožen s duljinom lijevog kraka poluge jednak udjelu faze koja se nalazi na desnoj strani pomnoženom sa duljinom desnog kraka poluge. Stoga se prikladno ovaj "trik" za brzo računanje udjela faza naziva pravilo poluge (eng. "lever rule").

Valja naglasiti da postoje i situacije kada je netrivialno, odnosno nemoguće odrediti udjele faza u leguri. Jedan takav primjer je određivanje udjela faza na eutektičkoj temperaturi. Naime, u tom slučaju imamo ravnotežu tri faze pa ne možemo dati pouzdane vrijednosti za udjele sve tri faze. Najbolje što možemo je dati moguće intervale za vrijednosti udjela faza. Postupak je takav da prvo za leguru od interesa odredimo moguće faze i njihove udjele malo iznad eutektičke temperature, te analogno moguće faze i njihove udjele malo ispod eutektičke temperature. Tada su stvarni udjeli faza na eutektičkoj temperaturi dani intervalima čije su granice dane udjelima malo ispod i iznad eutektičke temperature.

Zadatak V.4.1

Odredi intervale za moguće vrijednosti udjela faza na eutektičkoj temperaturi za leguru od 25% Ag i 75% Cu.