

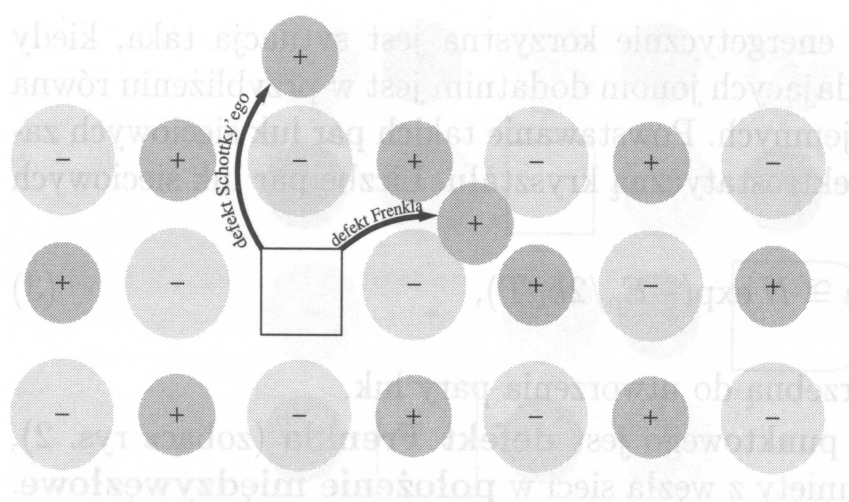
Wykład 15

Defekty sieci krystalicznej

Dotychczas zagadnienia fizyki kryształów rozważaliśmy zakładając, że kryształ jest idealną krystalograficzną strukturą. W rzeczywistym kryształe zawsze istnieje naruszenie regularności rozkładu atomów. Takie naruszenia okresowości rozmieszczenia atomów w sieci krystalicznej nazywamy *defektami sieci krystalicznej*.

Defekty punktowe

Defekt nazywamy *punktowym* (albo *zerowymiarowym*), jeżeli zaburzenie sieci krystalicznej jest skoncentrowane w objętości rzędu objętości przypadającej na jeden atom. Do defektów punktowych należą *atomy domieszkowe*, które występują w każdym kryształe, nawet najbardziej czystym chemicznie. Atomy domieszkowe mogą zajmować położenia międzywęzłowe albo pozycję węzłowe, zastępując atomy macierzyste. Ważnym rodzajem defektów punktowych są *luki* (albo *wakanse*) sieci krystalicznej (rys.15.1), czyli nieobsadzone węzły sieci. Defekty typu wakansów noszą nazwę *defektów Schottky'ego*, natomiast wakanse stowarzyszone z atomami międzywęzłowymi – *defektów Frenkla*. Defekty punktowe mają pewną ruchliwość, dzięki której mogą się przesuwać wzdłuż kryształu. Do defektów punktowych zaliczają również elektrony i dziury elektronowe powstałe wskutek przejść termicznych elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa.



Rys.15.1. Defekty Schottky'ego i Frenkla

Warto zwrócić uwagę, że jeżeli temperatura kryształu jest większa od zera bezwzględnego, to w takim kryształu zawsze istnieją wakanse. Obliczymy koncentracji defektów Frenkla w stanie równowagi termodynamicznej w temperaturze T . Podobne rozumowania można prowadzić w przypadku defektów Schottky'ego. Oznaczmy przez N_w koncentrację atomów węzłowych, a przez N_m - koncentrację atomów, które w temperaturze T zajmują położenia międzywęzłowe. Jeżeli energia potrzebna do przemieszczenia jednego atomu z pozycji węzłowej do pozycji międzywęzłowej wynosi E_f , to przy przemieszczeniu N_m atomów do pozycji międzywęzłowych energia wewnętrzna kryształu wzrosła o $\Delta U = N_m \cdot E_f$. Stan równowagi układu (kryształu) przy $T = const$ i $V = const$ określa energia swobodna (funkcja Helmholtza)

$$F = U - TS, \quad (15.1)$$

która w stanie równowagi musi osiągać minimum. Po podstawieniu $U = U_0 + N_m E_f$ do równania (15.1), gdzie U_0 - energia wewnętrzna kryształu przy $T = 0$, z warunku minimum funkcji Helmholtza dla $V = 1$, otrzymujemy

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_m} \right)_{T=const} = E_f - T \frac{\partial S}{\partial N_m} = 0. \quad (15.2)$$

Wkład do entropii kryształu S , związany z defektami Frenkla, określa słynny wzór Boltzmann

$$S = k \ln W, \quad (15.3)$$

gdzie $W = W_1 \cdot W_2$ jest iloczynem liczby możliwych sposobów rozmieszczenia N_m atomów w położeniach międzywęzłowych (W_1) i liczby możliwych sposobów rozmieszczenia powstałych N_m luk w położeniach węzłowych (W_2) sieci krystalicznej.

Liczba możliwych sposobów (kombinacji) rozmieszczenia N_m luk w N położeniach węzłowych ($V = 1$) określa wzór

$$W_2 = C_N^{N_m} = \binom{N}{N_m} = \frac{N!}{(N - N_m)! N_m!}. \quad (15.4)$$

Jeżeli oznaczymy przez n koncentrację możliwych położeń międzywęzłowych do których mogą przejść N_m atomów, to liczba możliwych sposobów (kombinacji) rozmieszczenia N_m atomów w n połozeniach międzywęzłowych ($V = 1$) określa wzór, podobny do wzoru (15.4)

$$W_1 = C_n^{N_m} = \binom{n}{N_m} = \frac{n!}{(n - N_m)!N_m!} . \quad (15.5)$$

Po podstawieniu (15.4) i (15.5) do wzoru (15.3) znajdujemy

$$S = k \ln W = k \ln W_1 + k \ln W_2 = k \ln \frac{n!}{(n - N_m)!N_m!} + k \ln \frac{N!}{(N - N_m)!N_m!} . \quad (15.6)$$

Do wyznaczania logarytmów we wzorze (15.6) skorzystamy ze wzoru *Stirlinga*

$$\ln x! \approx x \ln x - x . \quad (15.7)$$

Wtedy

$$\begin{aligned} S &= k \ln \frac{n!}{(n - N_m)!N_m!} + k \ln \frac{N!}{(N - N_m)!N_m!} \\ &= k[\ln n! + \ln N! - 2 \ln N_m! - \ln(n - N_m)! - \ln(N - N_m)!] \\ &= k[n \ln n + N \ln N - 2N_m \ln N_m - \\ &\quad (n - N_m) \ln(n - N_m) - (N - N_m) \ln(N - N_m)] \end{aligned} \quad (15.8)$$

Dalej, ze wzoru (15.8) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial N_m} &= k[-2 \ln N_m - 2 + \ln(n - N_m) + 1 + \ln(N - N_m) + 1] \\ &= k \ln \left(\frac{(n - N_m)(N - N_m)}{N_m^2} \right) \approx k \ln \left(\frac{nN}{N_m^2} \right) . \end{aligned} \quad (15.9)$$

Tu założyliśmy, że $N_m \ll n, N$, czyli koncentracja atomów międzywęzłowych znacznie mniejsza niż koncentracja węzłów (N) oraz koncentracja położeń międzywęzłowych sieci krystalicznej.

Po podstawieniu (15.9) do wzoru (15.2) otrzymujemy

$$E_f = T \frac{\partial S}{\partial N_m} = kT \ln \left(\frac{nN}{N_m^2} \right) = -kT \ln \left(\frac{N_m^2}{nN} \right) . \quad (15.10)$$

Skąd dla równowagowej koncentracji atomów w połozeniach międzywęzłowych w temperaturze T otrzymujemy

$$N_m(T) = \sqrt{nN} \cdot \exp\left(-\frac{E_f}{2kT}\right). \quad (15.11)$$

W podobny sposób dla równowagowej koncentracji defektów Schottky'ego w temperaturze T otrzymujemy

$$N_s(T) = \sqrt{N} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (15.12)$$

Tu N - liczba węzłów sieci krystalicznej, a E_a - energia aktywacji, która równa się energii potrzebnej na przemieszczenie atomu z węzła sieci na powierzchnie kryształu (łatwo widzieć, że E_a składa się z energii potrzebnej do powstania wakansu, czyli energii potrzebnej na to, żeby z określonego węzła sieci usunąć atom plus z energii potrzebnej na to, żeby atom z sąsiedniego węzła zajął miejsce luki).

Oznaczenia Krögera-Vinka defektów punktowych

Do oznaczenia defektów punktowych stosują specjalne oznaczenia, spośród których najczęściej korzystają z oznaczenia *Krögera-Vinka*. Ideę tej notacji ilustruje tabela 15.1

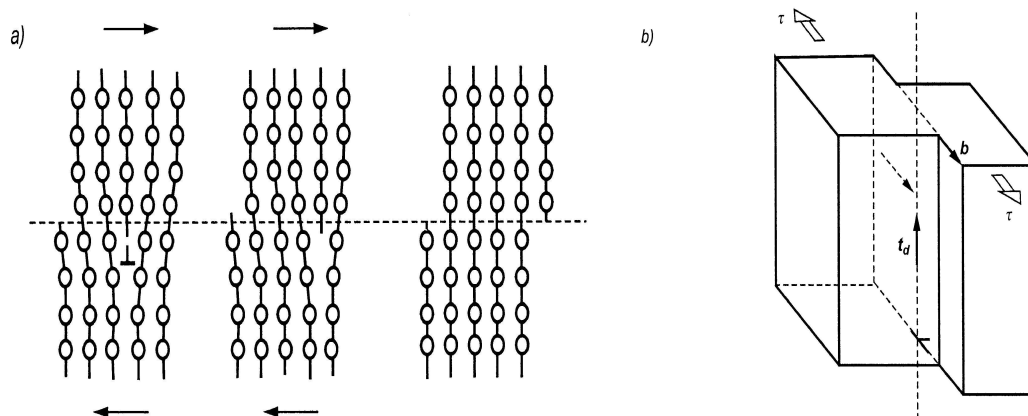
Tabela 15.1 Notacja Krögera-Vinka defektów punktowych w kryształach jonowych typu $Ca^{2+} O^{2-}$

Defekt punktowy	Oznaczenie
Kation międzywęzłowy w stanie ładunkowym $+ 2 e $	M_i^{**}
Anion międzywęzłowy w stanie ładunkowym $- 2 e $	$X_i^{//}$
Luka kationowa	$V_M^{//}$
Luka anionowa	V_X^{**}
Obojętny elektrycznie międzywęzłowy atom Y	Y_i^x
Jednowartościowy kation domieszki D w węźle podsieci kationowej	$D_M^/$
Dwuwartościowy kation domieszki D w węźle podsieci kationowej	D_M^x
Trójwartościowy kation domieszki D w węźle podsieci kationowej	D_M^\bullet
Elektron w paśmie przewodnictwa	$e^/$
Dziura w paśmie walencyjnym	h^\bullet

Defekty liniowe

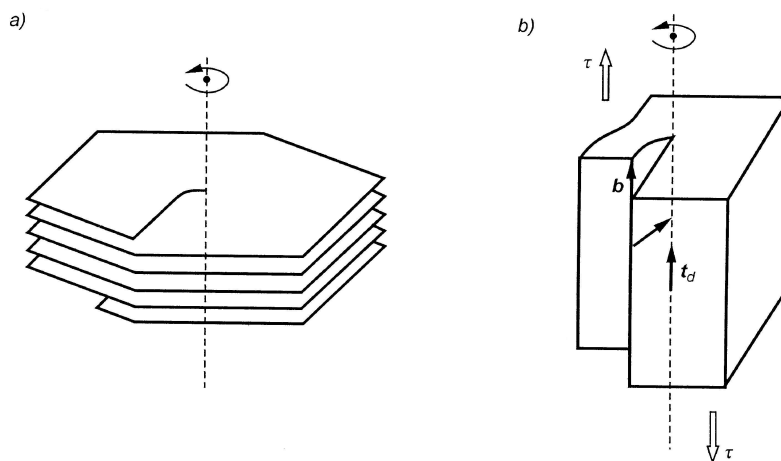
Bardzo ważnym typem defektów są *defekty liniowe* (albo jednowymiarowe) - *dyslokacje*. Wyróżniają dwa podstawowe rodzaje dyslokacji: *dyslokacje krawędziowe* (rys.

15.2) i *dyslokacje śrubowe* (rys.15.3). *Dyslokacja krawędziowa* powstaje wskutek istnienia w kryształach „włożonej” dodatkowej półpłaszczyzny atomów. Ta półpłaszczyzna dodatkowych atomów może rozciągać się wzdłuż całego kryształu bądź też znacznej jego części. *Dyslokacja śrubowa* powstaje wskutek przesunięcia części płaszczyzn krystalograficznych w helikoidalną powierzchnię podobną do spiralnych schodów.



Rys.15.2. Dyslokacje krawędziowe

Dyslokacje odgrywają istotną rolę w procesach wzrostu kryształu i w rzeczywistych kryształach występują zazwyczaj dyslokacje mieszane, złożone z obu typów dyslokacji: krawędziowych i śrubowych.



Rys.15.3. Dyslokacja śrubowa

W przypadku dyslokacji krawędziowych wartość i kierunek przesunięcia atomów sieci krystalicznej określa *wektor Burgersa* \vec{b} (rys.15.2). Dyslokacje krawędziowe zasadniczo

wpływają na właściwości plastycznie kryształów i przemieszczenie dwóch płaszczyzn w kierunku wektora Burgersa w kryształach z dyslokacjami wymaga znacznie mniejszych naprężeń niż w kryształach bez defektów.

W przypadku dyslokacji śrubowej, ruch dyslokacji również określa wektor Burgersa \vec{b} , który teraz jest prostopadły do ruchu tej dyslokacji (rys.15.3). Kryształ zawierający dyslokację określa *gęstość dyslokacji*. Wyraża ona długość linii dyslokacji w jednostce objętości kryształu lub liczbę linii dyslokacji przebijających jego jednostkową powierzchnię.

Defekty dwu- i trójwymiarowe

Do defektów dwuwymiarowych zaliczamy:

- *Powierzchnie kryształu.*
- *Granice bliźniacze* – te granice powstają w tak zwanych kryształach bliźniaczych, które zawierają zrosty dwóch lub więcej kryształów (bliźniaków) tej samej substancji. Bliźniaki różnią się orientacją wzajemną płaszczyzn sieciowych, wielkością i kształtem.
- *Granice wąskokątowe i szerokokątowe* – te granice powstają w kryształach zbudowanych z bloków (ziaren), w których na powierzchni styku ziaren płaszczyzny sieciowe są względem siebie zdeorientowane. Jeżeli kąty zdeorientowania między różnymi płaszczyznami są rzędu kilku minut i mniej, to mówimy o granicach wąskokąтовых. Jeżeli kąty te są większe niż kilku stopni, to mówimy o granicach szerokokątowych. Granice szerokokątowe występują w ceramice oraz polikryształach. W tym przypadku „kryształ” składa się z dużej liczby małych kryształków.
- *Błędy ułożenia* – to są defekty związane z zaburzeniem w kolejności ułożenia *płaszczyzn* atomowych w kryształach. Błędy ułożenia powstają w procesie wzrostu monokryształu.

Defekty trójwymiarowe albo przestrzenne związane głównie z istnieniem w ciele krystalicznym *faz obcych*: różnego rodzaju por albo kanałów, zawierających gaz albo kropli cieczy obcych substancji; różnego rodzaju pęknięcia kryształu itd.

Polikryształy, ceramika i nanokryształy

Trudności oraz koszty związane z wyhodowaniem kryształów o dostatecznie dużych rozmiarach często powodują, że w wielu zastosowaniach używa się głównie materiałów *polikrystalicznych* czyli proszków. Polikrystaliczne próbki zawierają więcej defektów niż monokryształy i ten fakt znacznie komplikuje interpretację wyników doświadczalnych.

Szczególnym przypadkiem materiałów polikrystalicznych, szeroko stosowanych w praktyce, są materiały *ceramiczne*. Ceramikę zwykle otrzymuje się metodą wypalania i spiekania uformowanych polikrystalicznych kształtek w bardzo wysokich temperaturach 900° - 2500° C. Ziarna krystaliczne ceramiki są rzędu 100μ m. Zaletą ceramiki jest możliwość otrzymywania ich w postaci dowolnie uformowanych kształtek.

Materiały nanokrystaliczne to polikryształy (albo ciała amorficzne) złożone z ziaren o rozmiarach kilku lub kilkunastu nm, czyli o liniowych rozmiarach rzędu $10 - 100 \text{ \AA}$. W odróżnieniu od ceramiki liniowe rozmiary ziaren w nanokryształach są tak małe, że własności fizyczne ziaren są określone głównie przez powierzchnię ziarna. Stąd bardzo interesujące właściwości fizyczne tych materiałów, które wydzielają te materiały w odosobnioną rodzinę ciał stałych.

Roztwory, stopy i związki niestechiometryczne

Niektóre ciała krystaliczne po stopieniu i zmieszaniu, a następnie po ochłodzeniu mogą tworzyć *roztwory stałe*. Przykładem takiego roztworu stałego jest $\text{Cu}_{1-x}\text{Au}_x$ w którym atomy złota zajmują położenia atomów miedzi. Charakterystyczną cechą roztworu stałego jest zachowanie sieci krystalicznej jednego ze składników, który pełni rolę rozpuszczalnika. Atomy wchodzące w strukturę rozpuszczalnika nie zawsze zajmują miejsce atomów rozpuszczalnika. Na przykład w roztworze stałym z *Fe* i *C* atomy węgla zajmują położenia międzywęzłowe w sieci krystalicznej żelaza. Zakres rozpuszczalności w roztworach międzywęzłowych jest ograniczony. Na przykład rozpuszczalność *Si* w *Al* nie przekracza 2%. W niektórych roztworach stałych w niskich temperaturach zachodzi zjawisko uporządkowania składników. Na przykład w roztworze *CuAu* przy $T > 420^{\circ}\text{C}$ obsadzenie węzłów sieci atomami *Cu* i *Au* jest przypadkowe. Natomiast przy $T = 420^{\circ}\text{C}$ powstaje warstwowa struktura uporządkowania: warstwa atomów miedzi, warstwa atomów ze złota i t.d. Przejście to ma charakter przemiany fazowej drugiego rodzaju.

Stopy to są wieloskładnikowe tworzywa metaliczne, składające się z metalu (żelaza albo innego metalu), jako składnika podstawowego oraz z innych pierwiastków. Stopy znajdują szerokie zastosowanie w praktyce i zagadnieniami związanymi z badaniami stop zajmuje się obszerny dział *inżynierii materiałowej*.

W niektórych kryształach na przykład kryształach składu chemicznego A^+B^- niektóre węzły podsieci jonów *B* są puste i rzeczywisty skład kryształu jest $A^+B_{1-x}^-$. Związek taki z niedomiarem (albo przeciwnie z nadmiarem jonów *B*, które zajmują międzywęzłowe

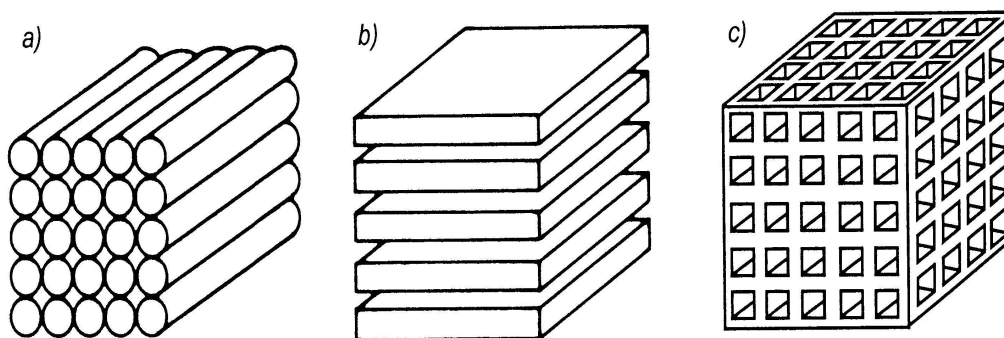
położenia $A^+ B_{1-x}^-$) nosi nazwę związku *niestechiometrycznego*. Niestechiometria nie może być sprzeczna z zasadą zachowania ładunku elektrycznego. A zatem, żeby zachować tą zasadę muszą zajść zmiany w strukturze elektronowej związku: na przykład w związku $A^+ B_{1-x}^-$ brak ładunku ujemnego może być kompensowany pojawieniem się jonów B^{2-} .

Przewodniki superjonowe

Przewodniki superjonowe to są kryształy, w których przewodność elektryczna, związana z przemieszczeniem jonów, jest porównywalna z przewodnością jonową stopionych soli oraz ciekłych elektrolitów. Typowe przewodniki superjonowe składają się ze sztywnego i nieruchomego szkieletu. We wnętrzu tego szkieletu znajdują się słabo związane ze szkieletem jony, które zachowują się podobnie cząsteczkom cieczy. Podsieć jonów ruchomych jest mocno zdefektowana, co ułatwia przemieszczenie jonów. Przewodniki superjonowe znajdują szerokie zastosowanie jako elektrolity w pierwotnych i wtórnych ogniwach elektrochemicznych nowej generacji.

Materiały interkalowane

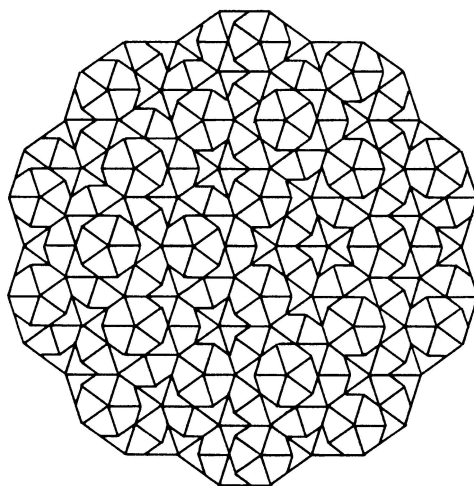
Istnieją tak zwane kanałowe kryształy, struktura których zawiera puste jedno-, dwu-, lub trój wymiarowe kanały (rys.15.4). Do tych kanałów możemy wprowadzić w sposób odwracalny obce atomy lub cząsteczki. Proces wprowadzenia tych obcych atomów nosi nazwę *interkolacji*, a powstałe w taki sposób nowe substancje nazywamy materiałami *interkalowanymi*. Koncentracja interkalowanych cząsteczek może być dość znaczna ale typ struktury „macierzyńskiej” nie ulega znacznym zmianom. Interkalacja może silnie wpływać na właściwości elektryczne, magnetyczne, optyczne i mechaniczne ciał stałych i ten proces jest szeroko wykorzystywany w nowoczesnym materiałoznawstwie.



Rys.15.4. Schemat struktur materiałów interkalowanych. Struktura: a) kanałowa; b) warstwowa; c) szkieletowa

Kwazikryształy i struktury modulowane

Kwazikryształy są ciała stałe, które nie tworzą strukturę periodyczną i zajmują pośrednie położenie między kryształami i ciałami amorficznymi. W odróżnieniu od kryształów kwazikryształy mogą zawierać *lokalne* osi symetrii pięciokrotne oraz osi z $n > 6$. Mimo braku symetrii translacyjnej w kwazikryształach występują w pewnym sensie średnio i dalekozasięgowe uporządkowanie (rys.15.5)



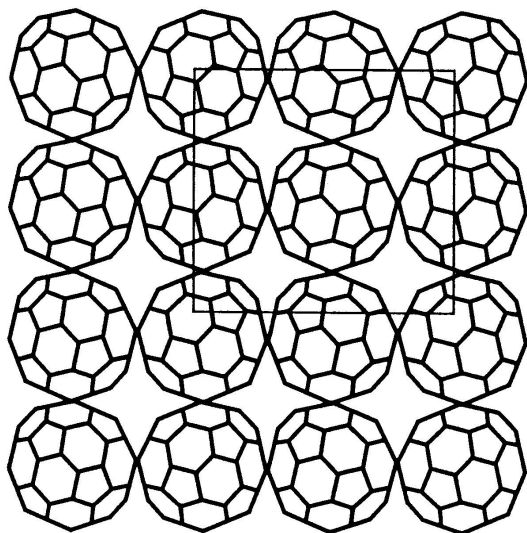
Rys.15.5. Kwazikryształ dwuwymiarowy

Ze względu na brak symetrii translacyjnej, kwazikryształy są pokrewne do tak zwanych *struktur modulowanych*. W strukturze modulowanej oprócz podstawowego okresu translacji a istnieje dodatkowy okres $\lambda > a$ określający np. zmiany składu chemicznego albo przesunięcia od stanu równowagi jakiegoś rodzaju atomów. Rozróżniają *struktury modulowane współmiernie* (iloraz λ/a jest liczbą wymierną) oraz *struktury modulowane niewspółmiernie* (iloraz λ/a jest liczbą niewymierną).

Fullereny, fulleryty i fullerydki

Fullereny są trzecią, poza diamentem i grafitem stabilną odmianą węgla. Fullereny - cząsteczki, zbudowane z dużej liczby atomów węgla C_x ($x = 32, 44, 58, 60, 70, 240, 540, 960$) były odkryte w 1985 roku przez *H.Kroto* i *W.Waltona*. Najbardziej znaną odmianą fullerenów są fullereny w postaci cząsteczek, zawierających sześćdziesiąt atomów węgla - C_{60} . Cząsteczka C_{60} jest bryłą, przypominającą piłkę nożną i posiadającą 32 ściany, w tym 12 pięciokątów i 20 sześciokątów. Średnica C_{60} wynosi około 7 \AA . Nazwa cząsteczek pochodzi

od nazwiska amerykańskiego architekta *B.Fullera*, który projektował kopuły w kształcie czasz, złożonych z sześciokątów i pięciokątów. Fullereny można otrzymać przez odparowanie grafitu za pomocą wiązki laserowej w atmosferze helu lub przez zmieszanie specjalnie przygotowanej sadzy węglowej z benzenem.



Rys.15.6. Struktura krystaliczna fullerytu

Za pośrednictwem wiązań van der Waalsa cząsteczki C_{60} mogą łączyć się w kryształ molekularny, który nazywa się *fullerytem*. Związki chemiczne fullerenów z innymi substancjami, np. M_xC_{60} (gdzie $M = K, Rb$ i $0 \leq x \leq 6$) nazywane są *fullerydkami*. W zależności od ułamka molowego x fullerydki drastycznie zmieniają swoje własności fizyczne: np. fullerydki M_xC_{60} przy $x \ll 1$ są metalami, przy $x = 3$ te fullerydki są nadprzewodnikami, a przy $x = 6$ mamy do czynienia z izolatorami.