

Bodové poruchy

NFPL135: Fyzika materiálů I

Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy,
Praha

Jana Šmilauerová

Poruchy v krystalických materiálech

- ▶ všechny krystalické látky obsahují strukturní poruchy a odchylky od ideálního krystalického uspořádání
- ▶ defekty mají významný vliv na vlastnosti materiálů, např.:
 - ▶ dislokace přispívají ke zpevnění materiálu
 - ▶ čisté Fe velmi měkké, ale přidání malého množství uhlíku (<2,1 wt.%) → mnohem pevnější ocel
 - ▶ čistý krystal Al_2O_3 (korund) je čirý, příměs Cr^{3+} → sytě červená barva (rubín); příměs Fe^{2+} a Ti^{4+} → modrá barva (safír)
 - ▶ polovodiče (donorové a akceptorové příměsi)
 - ▶ příměsi zvyšují elektrický odpor → el. vodiče z velmi čisté mědi



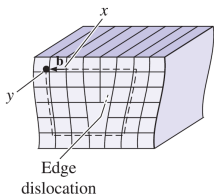
Poruchy v krystalických materiálech

- ▶ poruchy v materiálu lidé využívali od pradávna – i když neznali přesné mechanismy
- ▶ mosaz (slitina Cu a Zn) – žíhání Cu s ZnO → reakce par zinku s mědí
- ▶ kování – defekty v materiálu, díky nimž je např. meč pevný a odolný (dislokace popsány až ~1930)

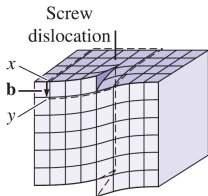
Poruchy v krystalických materiálech

Dělení poruch v kovových a keramických materiálech

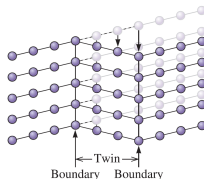
- ▶ bodové – vakance, intersticiály, substituční atomy
- ▶ čárové – dislokace
- ▶ plošné – hranice zrn, vrstevné chyby (stacking faults)
- ▶ objemové – dutiny, bubliny plynů, vměstky jiných materiálů, precipitáty



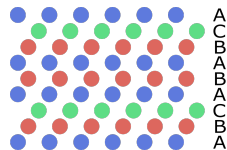
Hranová dislokace



Šroubová dislokace



Dvojčatová hranice



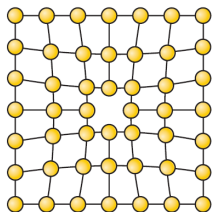
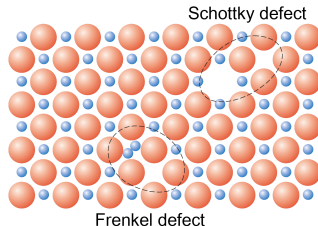
Vrstevná chyba

Bodové poruchy

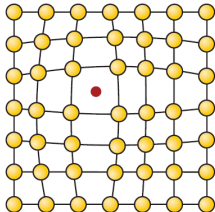
- ▶ poruchy „dokonalého“ uspořádání atomů nebo iontů v krystalové mříži o velikosti srovnatelné s rozměrem atomu
- ▶ porucha obvykle ovlivňuje oblast několika sousedních atomů – vychýlení ze svých poloh → lokální napěťová pole
- ▶ díky lokálním napěťovým polím mohou bodové poruchy interagovat s ostatními poruchami v materiálu
- ▶ obvykle ale můžeme předpokládat, že bodové poruchy spolu neinteragují – dostatečně malé koncentrace (např. při koncentraci 10^{-6} je průměrná vzdálenost bodových poruch 100 atomových rovin)

Typy bodových poruch

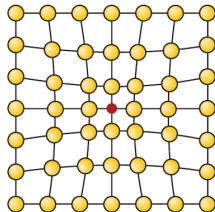
- ▶ vakance
 - ▶ intersticiály (vlastní, cizí)
 - ▶ substituční atomy
 - ▶ Frenkelova porucha
 - ▶ Schottkyho porucha
- } zejm. iontové krystaly



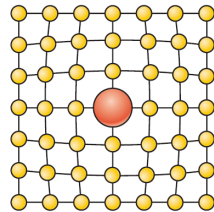
Vakance



Intersticiál



Substituční atom



Intrinsické a extrinsické bodové poruchy

- ▶ intrinsické poruchy – vakance a vlastní intersticiály
- ▶ extrinsické poruchy – substituční a intersticiální příměsové atomy
- ▶ všechny krystaly v TD rovnováze obsahují *intrinsické* bodové poruchy, jejichž koncentrace je dána Arrheniovým vztahem

$$c_{BP} = A \exp\left(-\frac{G_f}{k_B T}\right) = A \exp\left(\frac{S_f}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_f}{k_B T}\right),$$

kde G_f , S_f a H_f značí Gibbsovu volnou energii, entropii a entalpii spojenou s vytvořením poruchy

- ▶ všechny reálné látky rovněž obsahují *extrinsické* bodové poruchy – nečistoty a/nebo příměsi; např. i nejčistší krystal Si obsahuje několik ppm intersticiálního O a substitučního C

Vakance

- ▶ uzel mřížky, v němž chybí atom (příp. iont)
- ▶ všechny krystalické materiály obsahují vakance (pro $T \neq 0$)
- ▶ zdroje vakancí – místa, kde lze vhodně umístit uvolněný atom, např. volný povrch krystalu, hranice zrna, prázdná polorovina hranové dislokace
- ▶ pokud atom zůstane v krystalu v intersticiální pozici → pár vakance - intersticiál (Frenkelova porucha)
- ▶ Schottkyho porucha – pár vakancí s opačným nábojem v iontových krystalech; příp. označení vakance v krystalech složených z neutrálních atomů
- ▶ vznik vakancí: během tuhnutí materiálu, zvyšující se teplota, radiační poškození
- ▶ ovlivňují rychlost difuze v krystalických látkách

Rovnovážná koncentrace vakancí

- ▶ celková Gibbsova volná energie $G(T, p)$ materiálu závisí na koncentraci vakancí
- ▶ termodynamická rovnováha při konstantní teplotě a tlaku $\Leftrightarrow G = H - TS$ nabývá minima
- ▶ mějme n vakancí vytvořených přemístěním n atomů z krystalické mřížky o N mřížových bodech na povrch krystalu, potom

$$\Delta G = G^n - G^0 = \Delta H_f^n - T\Delta S^n,$$

kde $\Delta H_f^n = n\Delta h_f$ (h_f je entalpie spojená s vytvořením jedné vakance), T je termodynamická teplota a ΔS^n je změna entropie spojená se vznikem n vakancí

- ▶ pro většinu kovů $h_f \approx 1$ eV

Rovnovážná koncentrace vakancí

$$\Delta G = G^n - G^0 = \Delta H_f^n - T\Delta S^n$$

- ▶ se vznikem vakancí je spojen vzrůst entropie ΔS^n , která se skládá ze dvou příspěvků ($\Delta S^n = \Delta S_v^n + \Delta S_c^n$):
 1. **vibrační entropie** ΔS_v^n – změna termálních vibrací atomů v okolí vakance, roste se zvyšující se teplotou a klesá s rostoucími kohezními silami, $\Delta S_v^n = n\Delta S_v$
 2. **konfigurační** ΔS_c^n – entropie míšení, souvisí s počtem mikrostavů, kterými lze realizovat daný makrostav (tj. mikrostavy jsou různé způsoby umístění vakancí v mříži)
- ▶ pro konfigurační entropii platí Boltzmannův vztah

$$S_c^n = k_B \ln \Omega_n,$$

kde Ω_n je počet způsobů, jak umístit n vakancí v N mřížových bodech krystalu (tj. počet mikrostavů daného TD systému), tj.

$$\Omega_n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Rovnovážná koncentrace vakancí

$$\Delta G = n(\Delta h_f - T\Delta s_v) - T\Delta S_c^n \qquad S_c^n = k_B \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

- ▶ rovnovážná koncentrace vakancí $\Leftrightarrow \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right|_{n=n_{eq}} = 0$
- ▶ nejdříve určíme $\frac{\partial \Delta S_c^n}{\partial n}$ za použití Stirlingova vzorce (aproximace faktoriálu pro vysoké hodnoty argumentu) $\ln N! = N \ln N - N$

Rovnovážná koncentrace vakancí

$$\Delta G = n(\Delta h_f - T\Delta s_v) - T\Delta S_c^n \qquad S_c^n = k_B \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

- ▶ rovnovážná koncentrace vakancí $\Leftrightarrow \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right|_{n=n_{eq}} = 0$
- ▶ nejdříve určíme $\frac{\partial \Delta S_c^n}{\partial n}$ za použití Stirlingova vzorce (aproximace faktoriálu pro vysoké hodnoty argumentu) $\ln N! = N \ln N - N$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta S_c^n}{\partial n} &= k_B \frac{\partial}{\partial n} [\ln N! - \ln n! - \ln(N-n)!] \\ &= k_B \frac{\partial}{\partial n} [N \ln N - N - n \ln n + n - (N-n) \ln(N-n) + (N-n)] \\ &= k_B \frac{\partial}{\partial n} [N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n)] \\ &= k_B [-\ln n - 1 + \ln(N-n) + 1] \\ &= k_B \ln \frac{N-n}{n} \approx -k_B \ln \frac{n}{N} \end{aligned}$$

Rovnovážná koncentrace vakancí

$$\begin{aligned}\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right|_{n=n_{eq}} &= \left. \frac{\partial}{\partial n} [n(\Delta h_f - T\Delta s_v) - T\Delta S_c^n] \right|_{n=n_{eq}} \\ &= \Delta h_f - T\Delta s_v + k_B T \ln \frac{n_{eq}}{N} = 0\end{aligned}$$

$$\frac{n_{eq}}{N} = \exp\left(\frac{\Delta s_v}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_f}{k_B T}\right)$$

- ▶ člen $\exp\left(-\frac{\Delta h_f}{k_B T}\right)$ prudce vzrůstá s rostoucí teplotou
- ▶ člen $\exp\left(\frac{\Delta s_v}{k_B}\right)$ nezávisí na teplotě, nabývá hodnoty ~ 3 , tj. lze psát

$$\frac{n_{eq}}{N} = C \exp\left(-\frac{\Delta h_f}{k_B T}\right)$$

Rovnovážná koncentrace vakancí

- ▶ rovnovážná koncentrace vakancí pro stříbro a hliník za pokojové teploty, $\Delta h_f^{(\text{Ag})} = 1.1 \text{ eV}$, $\Delta h_f^{(\text{Al})} = 0.72 \text{ eV}^*$, $k_B = 8.6173 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$, pro pokojovou teplotu $k_B T \sim 0.025 \text{ eV}$

$$c_v^{(\text{Ag})} = \frac{n_{eq}}{N} \approx 3 \exp\left(-\frac{1.1}{0.025}\right) \approx 10^{-19}$$

$$c_v^{(\text{Al})} = \frac{n_{eq}}{N} \approx 3 \exp\left(-\frac{0.72}{0.025}\right) \approx 10^{-12}$$

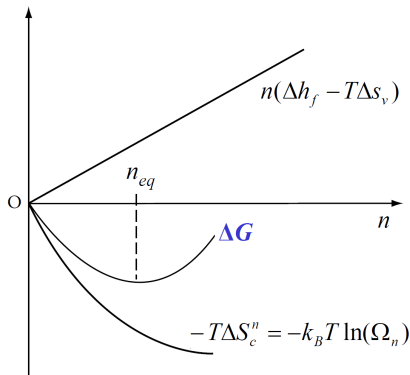
- ▶ rovnovážná koncentrace vakancí pro stříbro a hliník blízko bodu tání, $T_M^{(\text{Ag})} = 1235 \text{ K}$, $T_M^{(\text{Al})} = 933 \text{ K}$

$$c_v^{(\text{Ag})} \approx 3 \exp\left(-\frac{1.1}{0.025} \frac{300}{1230}\right) \approx 10^{-5}$$

$$c_v^{(\text{Al})} \approx 3 \exp\left(-\frac{0.72}{0.025} \frac{300}{930}\right) \approx 10^{-4}$$

Rovnovážná koncentrace vakancí

- ▶ rovnovážná koncentrace vakancí je určena členy $n(\Delta h_f - T\Delta s_v)$ a $-T\Delta S_c^n$
- ▶ prudký nárůst entropického členu pro malé koncentrace vakancí



Schematické znázornění minimalizace Gibbsovy volné energie v závislosti na počtu vakancí

Vakance – určení entropie a entalpie vzniku

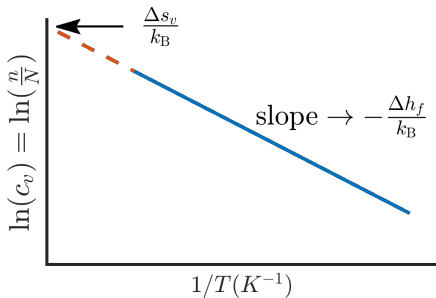
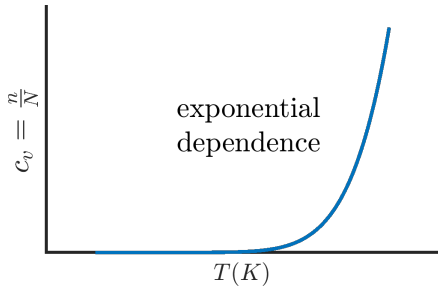
$$\frac{n_{eq}}{N} = \exp\left(\frac{\Delta s_v}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_f}{k_B T}\right) = C \exp\left(-\frac{\Delta h_f}{k_B T}\right)$$

- ▶ jak lze určit entalpii a entropii vzniku vakance?

Vakance – určení entropie a entalpie vzniku

$$\frac{n_{eq}}{N} = \exp\left(\frac{\Delta s_v}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_f}{k_B T}\right) = C \exp\left(-\frac{\Delta h_f}{k_B T}\right)$$

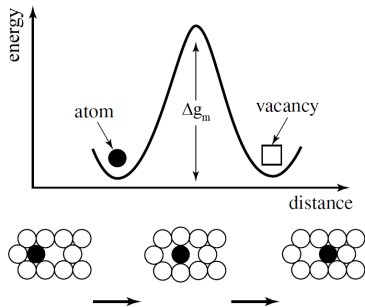
- ▶ jak lze určit entalpii a entropii vzniku vakance?
- ▶ Arrheniova rovnice: $c = C \exp(-B \frac{1}{T}) \rightarrow \ln(c) = \ln(C) - B \frac{1}{T}$



Pohyb vakancí

- ▶ rovnovážná koncentrace vakancí nic neříká o tom, za jak dlouhou dobu rovnováha nastane
- ▶ pohyb vakancí realizován přeskoky sousedních atomů – nutnost překonat energetickou bariéru (vazby mezi atomy)
- ▶ potřebná energie – tepelné vibrace
- ▶ k přeskoku dojde pouze pokud je energie tepelných vibrací větší než výška energetické bariéry (Δg_m , tzv. aktivační volná energie pro pohyb vakance)
- ▶ pravděpodobnost, že atom má dostatečnou energii k přeskoku

$$p \propto \exp\left(-\frac{\Delta g_m}{k_B T}\right)$$



Pohyb vakancí

- ▶ energie tepelných vibrací atomu za pokojové teploty ($3k_B T \approx 0.08 \text{ eV}$) je obvykle mnohem menší než aktivační volná energie ($\Delta g_m \approx 1 \text{ eV}$) – k přeskoku atomu do vakance je proto potřeba velká tepelná fluktuace
- ▶ pravděpodobnost takové fluktuace, tj. frekvence přeskoků, je v 1D případě

$$R_v = \nu_0 z \exp\left(-\frac{\Delta g_m}{k_B T}\right),$$

kde ν_0 je frekvence „pokusů“ o přeskok, tj. frekvence vibrací atomu, a z je koordinační číslo dané struktury, tj. počet atomů sousedících s vakancí

- ▶ protože $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$R_v = \nu_0 z \exp\left(\frac{\Delta s_m}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_m}{k_B T}\right)$$

Pohyb vakancí – vakanční mechanismus difuze

- ▶ ve skutečnosti nás víc zajímá pohyb atomů – samodifuze (self-diffusion) vakančním mechanismem
- ▶ aby atom vykonal přeskok, musí sousedit s vakancí – pravděpodobnost přeskoku atomu v krystalu je tedy dána součinem:
 - ▶ pravděpodobnosti, že v sousední pozici je vakance

$$\frac{n_{eq}}{N}z = z \exp\left(-\frac{\Delta g_f}{k_B T}\right),$$

kde z je koordinační číslo dané krystalové struktury

- ▶ frekvence přeskoků atomu, tj. pravděpodobnosti tepelné fluktuace dostatečné k přeskoku atomu do vakance

$$R_v = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta g_m}{k_B T}\right)$$

- ▶ frekvence přeskoků v krystalu je tedy

$$R_a = \frac{1}{\tau} = \nu_0 z \exp\left(-\frac{\Delta g_f + \Delta g_m}{k_B T}\right),$$

kde τ je průměrná doba mezi jednotlivými přeskoky

Pohyb vakancí – vakanční mechanismus difuze

- ▶ protože $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ a $\exp\left(\frac{\Delta s_v + \Delta s_m}{k_B}\right) \sim 1$, můžeme dále upravit

$$\begin{aligned} R_a &= \frac{1}{\tau} = \nu_0 z \exp\left(-\frac{\Delta g_f + \Delta g_m}{k_B T}\right) \\ &= \nu_0 z \exp\left(\frac{\Delta s_v + \Delta s_m}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_f + \Delta h_m}{k_B T}\right) \\ &\approx \nu_0 z \exp\left(-\frac{\Delta h_f + \Delta h_m}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

- ▶ frekvence, s jakou atomy přeskakují do vakancí, závisí na dvou energiích – energii potřebné k vytvoření vakance a energii potřebné k přeskočení atomu

Pohyb vakancí – vakanční mechanismus difuze

$$\tau \approx \frac{1}{\nu_0 z} \exp\left(\frac{\Delta h_f + \Delta h_m}{k_B T}\right)$$

- ▶ pro stříbro a hliník za pokojové teploty, $\Delta h_f^{(\text{Ag})} = 1.1 \text{ eV}$,
 $\Delta h_m^{(\text{Ag})} = 0.6 \text{ eV}$, $\Delta h_f^{(\text{Al})} = 0.72 \text{ eV}$, $\Delta h_m^{(\text{Al})} = 0.68 \text{ eV}^\dagger$, $\nu_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$,
 $z = 12$ (Ag i Al jsou FCC)

$$\tau^{(\text{Ag})} \approx 3 \cdot 10^{14} \text{ s}$$

(jeden přeskok za 10^7 let)

$$\tau^{(\text{Al})} \approx 3 \cdot 10^9 \text{ s}$$

(jeden přeskok za 100 let)

- ▶ pro stříbro a hliník blízko bodu tání, $T_M^{(\text{Ag})} = 1235 \text{ K}$, $T_M^{(\text{Al})} = 933 \text{ K}$

$$\tau^{(\text{Ag})} \approx 7 \cdot 10^{-8} \text{ s}$$

(cca 14 mil. přeskoků za s)

$$\tau^{(\text{Al})} \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ s}$$

(cca 3 mil. přeskoků za s)

[†]Shewmon, Diffusion in Solids. Springer, 2016

Pohyb vakancí – vakanční mechanismus difuze

- ▶ náhodná procházka (random walk) ve 3D – Einsteinův vztah $\langle r^2(t) \rangle = 6D\tau$, D je difuzní koeficient
- ▶ pokud je a střední vzdálenost atomů v krystalové mřížce

$$D = \frac{a^2}{6\tau} = \frac{a^2\nu_0z}{6} \exp\left(-\frac{\Delta g_f + \Delta g_m}{k_B T}\right)$$
$$= \underbrace{\frac{a^2\nu_0z}{6} \exp\left(\frac{\Delta s_f + \Delta s_m}{k_B}\right)}_{D_0} \exp\left(-\frac{\Delta h_f + \Delta h_m}{k_B T}\right)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right)$$

- ▶ D_0 je teplotně nezávislý koeficient a $E_d = \Delta h_f + \Delta h_m$ je aktivační energie difuze

Pohyb vakancí – difuze vakancí

- ▶ v některých případech nás může zajímat difuze samotných vakancí (tedy nikoli difuze atomů vakančním mechanismem)
- ▶ jak vypadá rovnice pro difuzní koeficient vakancí D^v ?
- ▶ jaký je vztah mezi difuzním koeficientem pro vakance, D^v , a pro samodifuzi vakančním mechanismem, D ?

Pohyb vakancí – difuze vakancí

- ▶ v některých případech nás může zajímat difuze samotných vakancí (tedy nikoli difuze atomů vakančním mechanismem)
- ▶ jak vypadá rovnice pro difuzní koeficient vakancí D^v ?
- ▶ jaký je vztah mezi difuzním koeficientem pro vakance, D^v , a pro samodifuzi vakančním mechanismem, D ?

$$\begin{aligned} D^v &= \frac{a^2 \nu_0 z}{6} \exp\left(-\frac{\Delta g_m}{k_B T}\right) = \frac{a^2 \nu_0 z}{6} \exp\left(\frac{\Delta s_m}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_m}{k_B T}\right) \\ &= D_0^v \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right), \quad E_d = \Delta h_m \end{aligned}$$

Pohyb vakancí – difuze vakancí

- ▶ v některých případech nás může zajímat difuze samotných vakancí (tedy nikoli difuze atomů vakančním mechanismem)
- ▶ jak vypadá rovnice pro difuzní koeficient vakancí D^v ?
- ▶ jaký je vztah mezi difuzním koeficientem pro vakance, D^v , a pro samodifuzi vakančním mechanismem, D ?

$$\begin{aligned} D^v &= \frac{a^2 \nu_0 z}{6} \exp\left(-\frac{\Delta g_m}{k_B T}\right) = \frac{a^2 \nu_0 z}{6} \exp\left(\frac{\Delta s_m}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_m}{k_B T}\right) \\ &= D_0^v \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right), \quad E_d = \Delta h_m \end{aligned}$$

$$D^v = D/c_v, \quad c_v = \frac{n_{eq}}{N}$$

Energie vzniku a pohybu vakancí

Energie vzniku E_f a pohybu E_m vakancí pro vybrané kovové materiály spolu s energií samodifuze E_{SD} :

<i>Energy (eV)</i>	<i>Cu</i>	<i>Al</i>	<i>Ni</i>	<i>Mg</i>	<i>Fe</i>	<i>W</i>	<i>NiAl</i>
E_f	1.0–1.1	0.76	1.4	0.9	2.13	3.3	1.05
E_m	1.0–1.1	0.62	1.5	0.5	0.76	1.9	2.4
E_{SD}	2.0–2.2	1.38	2.9	1.4	2.89	5.2	3.45

R. E. Smallman: *Physical Metallurgy and Advanced Materials*, 2011

Divakance

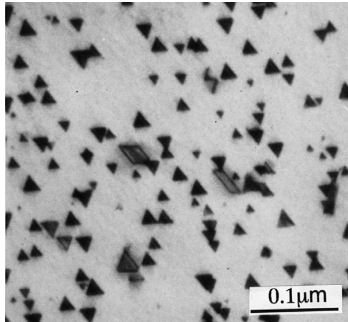
- ▶ spojení dvou vakancí → méně porušených vazeb mezi atomy → divakance má menší energii než dvě samostatné vakance – snížení o tzv. vazebnou entalpii (binding enthalpy) h_b^{2v}

$$\Delta h_f^{2v} = 2\Delta h_f - h_b^{2v}$$

- ▶ $h_b^{2v} \sim 0.1 - 0.3 \text{ eV}$
- ▶ aktivační energie pro pohyb divakancí je nižší než aktivační energie monovakancí → migrace divakancí je snazší
- ▶ se zvyšující se teplotou klesá podíl monovakancí ve prospěch divakancí, ale i blízko teploty tání převažují monovakance

Shluky vakancí

- ▶ mohou vznikat při supersaturaci vakancí – např. rychlé zchlazení (quenching), deformace nebo ozáření
- ▶ při nedostatku vhodných blízkých míst (difuzní délka $r = \sqrt{6D\tau}$) pro anihilaci vakancí (vacancy sinks) se vakance mohou spojovat v divakance, trivakance a větší shluky (vacancy clusters/aggregates) → snížení celkové entalpie materiálu
- ▶ ze shluků vakancí mohou vznikat dutiny (voids/cavities) nebo v FCC kovech čtyřstěny vrstevných chyb (stacking fault tetrahedra) – defekty tvořené vrstevnými chybami na čtyřech rovinách $\{111\}$, které jsou na hranách spojeny šesti schodovými dislokacemi (stair-rod dislocations)

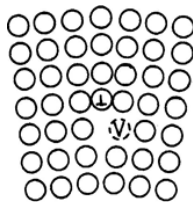


Čtyřstěny vrstevných chyb v zakaleném Au

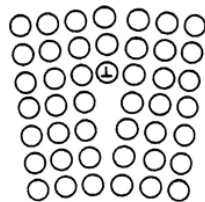
Cottrell, *Philos. Mag.* 6 (1961), 1351

Vznik a anihilace vakancí

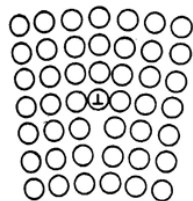
- ▶ koncentrace vakancí závisí na teplotě – vznik a zánik (anihilace) vakancí na vhodných místech (vacancy sources and sinks)
- ▶ vzhledem k difuzní délce vakancí jsou obvykle hranice zrn a volný povrch materiálu příliš daleko → nejvhodnějšími místy pro vznik/anihilaci vakancí jsou dislokace s hranovou složkou
- ▶ vznik/anihilace vakance na hranové dislokaci → šplh dislokace (dislocation climb)



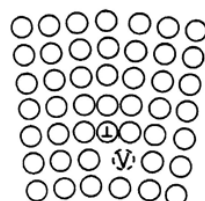
(a)



(b)



(c)



(d)

Šplh dislokace s (a)-(b) anihilací a (c)-(d) vytvořením vakance

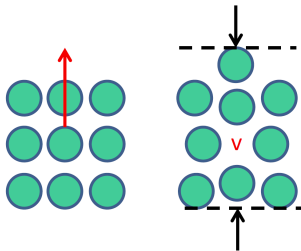
Metody měření koncentrace vakancí

- ▶ přístupy ke studiu koncentrace vakancí[‡]:
 - ▶ za TD rovnováhy (vysoké teploty)
 - ▶ po zakalení (quenching experiments)
 - ▶ studium ekvilibrace vakancí
- ▶ v principu může být jakákoli fyzikální vlastnost ovlivněná vakancemi použita pro měření rovnovážné koncentrace vakancí
- ▶ mezi nejdůležitější metody patří např.:
 - ▶ teplotní roztažnost
 - ▶ elektrický odpor
 - ▶ pozitronová anihilační spektroskopie
 - ▶ tepelná vodivost
 - ▶ tepelná kapacita

[‡]Kraftmakher, *Phys. Rep.* 299 (1998) 79-188

Měření koncentrace vakancí – teplotní roztažnost

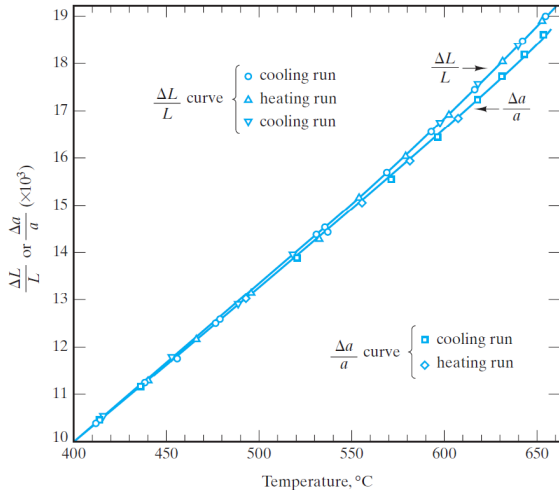
- ▶ vznik vakance → dodatečná atomová pozice → zvětšení objemu
- ▶ princip: měření změny mřížového parametru Δa (rentgenová difrakce) a změny délky vzorku Δl (dilatometrie) v závislosti na teplotě



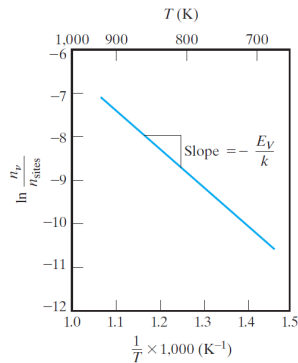
- ▶ Δl obsahuje jak teplotní roztažnosti materiálu, tak změnu rozměru způsobenou bodovými poruchami (především vakancemi)
- ▶ pokud od relativní změny délky vzorku odečteme teplotní roztažnost (tj. relativní změnu mřížového parametru), dostaneme koncentraci bodových defektů (platí pro kubické krystaly)

$$\frac{n_v}{N} = 3 \left(\frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a} \right)$$

Měření koncentrace vakancí – teplotní roztažnost



energie potřebná pro vytvoření vakance:
0,76 eV

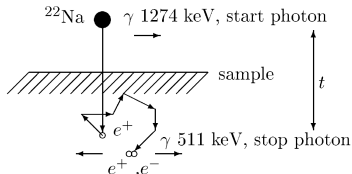


Teplotní roztažnost ($\frac{\Delta L}{L}$) a změna mřížového parametru ($\frac{\Delta a}{a}$) pro Al.

Simmons, Balluffi, *Physical Review* 119 (1960), 600–605

Měření koncentrace vakancí – pozitronová anihilační spektroskopie (PAS)

- ▶ měření času mezi vnikem pozitronu (e^+) do materiálu a jeho anihilací
- ▶ zdroj e^+ je β^+ zářič se současnou (v rámci několika ps) emisí e^+ a γ , např. ^{22}Na
- ▶ „sendvič“ vzorek-zářič-vzorek
- ▶ termalizace a difuze e^+ v materiálu, záchyt v defektech, kde je lokálně nižší elektronová hustota \rightarrow doba života e^+ se prodlouží
- ▶ doba života e^+ je charakteristická pro každý typ defektu (vakance, divakance, shluky vakancí, dislokace, ...)
- ▶ citlivost metody – od cca $c_v \approx 10^{-7}$



Měření koncentrace vakancí – elektrický odpor

- ▶ elektrony se rozptylují na bodových poruchách → zvýšení odporu
- ▶ quenching experiment – po zakalení je přírůstek elektrického odporu způsobený vakancemi

$$\Delta\rho = C \exp\left(-\frac{H_f}{k_B T_Q}\right),$$

kde C je konstanta obsahující entropii vzniku vakance a T_Q je teplota kalení

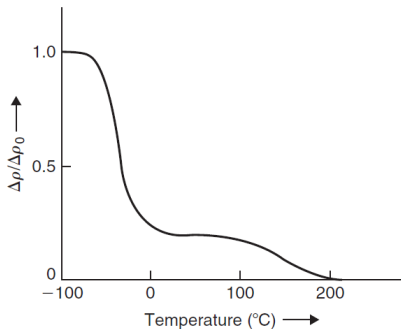
- ▶ kalení z různých teplot T_Q → určíme H_f z Arrheniova grafu ($\ln \Delta\rho$ vs. $1/T_Q$)
- ▶ aktivační energii H_m pro pohyb vakancí můžeme určit z rychlosti úbytku vakancí při žíhání (annealing) za různých teplot
- ▶ rychlost odžíhání defektů je nepřímo úměrná době žíhání t potřebné pro dosažení určité „vyžíhané“ koncentrace:

$$\frac{1}{t_1} = C \exp\left(-\frac{H_m}{k_B T_1}\right), \quad \frac{1}{t_2} = C \exp\left(-\frac{H_m}{k_B T_2}\right)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{t_2}{t_1} = \frac{H_m}{k_B} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

kde H_m je jedinou neznámou

Měření koncentrace vakancí – elektrický odpor



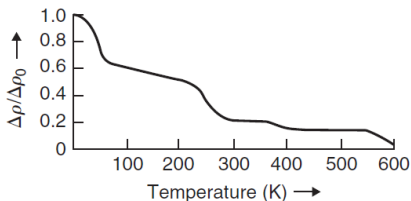
Vývoj elektrického odporu po zakalení v závislosti na teplotě izochronního žíhání pro Al.

Dvě stadia ve vývoji el. odporu:

- I. teplota žíhání dostatečná pro migraci vakancí → shluky vakancí, které zvyšují el. odpor méně než jednotlivé (mono)vakance; aktivační energie $\sim 0,58$ eV
- II. anihilace shluků vakancí; aktivační energie $\sim 1,3$ eV (srov. s hodnotou pro samodifuzi)

Měření koncentrace vakancí – elektrický odpor

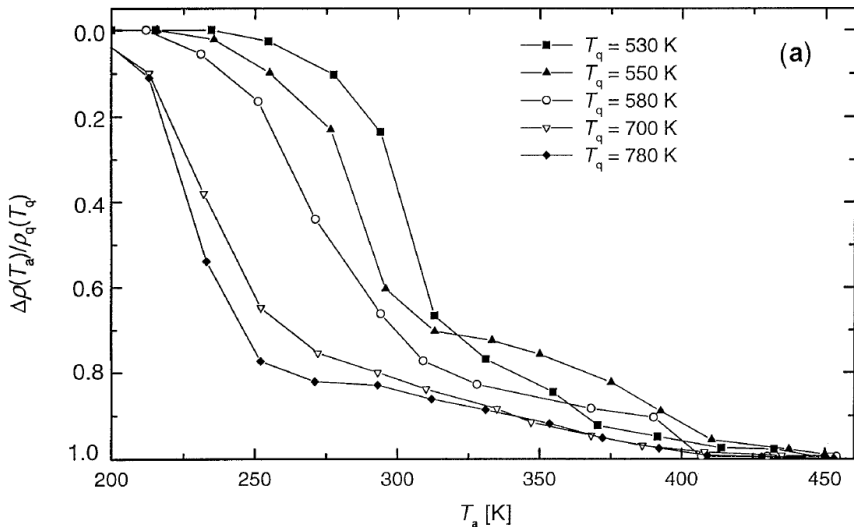
Pokud materiál obsahuje vakance i intersticiály, proces odžhání bodových poruch je složitější:



Vývoj elektrického odporu v závislosti na teplotě izochronního žhání pro měď ozářenou neutrony.

- I. Cca 20 K – migrace intersticiálů (aktivační energie $\sim 0,1$ eV) \rightarrow anihilace Frenkelových párů (vakance–intersticiál)
- II. uvolňování intersticiálů z pastí představovaných nečistotami
- III. oblast pokojové teploty – pravděpodobně anihilace intersticiálů s nesousedícími vakancemi a migrace divakancí
- IV. shlukování vakancí
- V. zánik shluků vakancí samodifuzí

Měření koncentrace vakancí – elektrický odpor

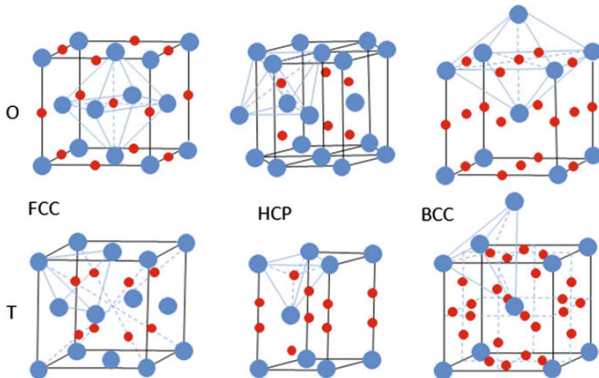


Relativní změna elektrického odporu po zakalení $\Delta\rho/\rho_q$ pro čistý Al – izochronní žihání (600 s) při různých teplotách T_a . T_q jsou teploty kalení.

(Khellaf et al., *Materials Transactions* 43(2), 2002, 186–198)

Intersticiály

- ▶ atomy umístěné mimo mřížové body
- ▶ dva typy umístění intersticiálů v FCC, BCC a HCP strukturách:
 - ▶ oktaedrální – 6 nejbližších atomů, počet intersticiálních poloh na elementární buňku: 4 v FCC, 2 v HCP a 6 v BCC
 - ▶ tetraedrální – 4 nejbližší atomy, počet intersticiálních poloh na elementární buňku: 8 v FCC, 4 v HCP a 12 v BCC



Intersticiály

▶ vlastní intersticiál

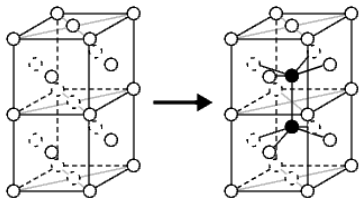
- ▶ v kovech jsou tetraedrální i oktaedrální dutiny pro vlastní atomy příliš malé → energeticky nevýhodné (velké odpuzivé síly mezi atomy, které jsou příliš blízko); aktivační energie pro vytvoření vlastního intersticiálu je cca 2 - 5× větší než pro vakanci
- ▶ energii lze snížit vytvořením tzv. dumbbell konfigurace, kdy dva atomy sdílejí jeden mřížový bod, který se obvykle nachází v jejich společném těžišti
- ▶ v kovech obecně platí $n_i \ll n_v$
- ▶ v otevřenějších strukturách (ve srovnání s kovy) – např. Si – je aktivační energie pro vytvoření vlastního intersticiálu menší → větší koncentrace intersticiálů

▶ intersticiál příměsi

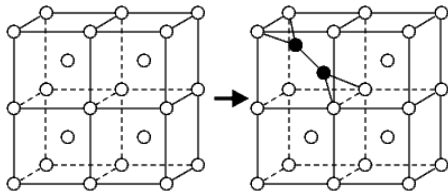
- ▶ tzv. intersticiální tuhý roztok (interstitial solid solution)
- ▶ jen velmi malé atomy (H, O, N, C, B)
- ▶ i malé atomy jsou obvykle větší než daná intersticiální pozice → deformace mřížky → malá rozpustnost intersticiálních příměsí (<10%)
- ▶ např. rozpustnost C v α -Fe (feritu) je méně než 0.1 at.% (0.02 wt %)

Intersticiály

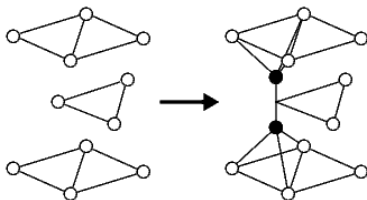
FCC
100 dumbbell
(Al, Cu, Ni)



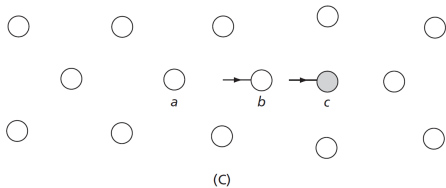
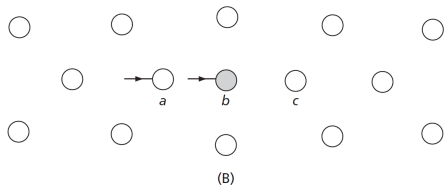
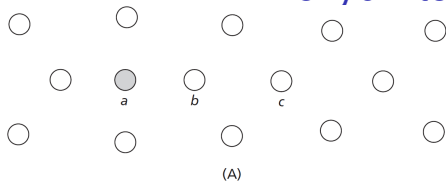
BCC
110 dumbbell
Fe



HCP
001 dumbbell
= 0001 dumbbell
(Zn)



Pohyb intersticiálů



- ▶ rovina $\{100\}$ v FCC struktuře obsahující vlastní intersticiál
- ▶ pohyb intersticiálu – vysunutí sousedního atomu do intersticiální polohy
- ▶ každý atom se tak posune jen o malou vzdálenost \Rightarrow nízká aktivační energie pro pohyb intersticiálů (~ 0.1 eV) \rightarrow difuze intersticiálů je obvykle rychlejší než difuze vakancí

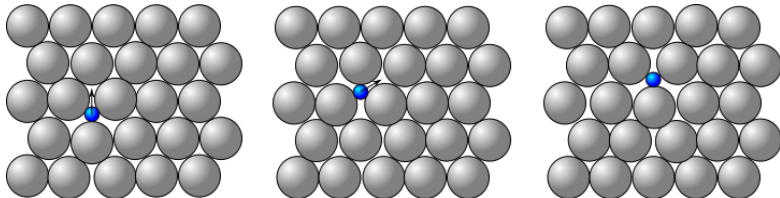
Pohyb intersticiálů

- ▶ difuze příměsových intersticiálů – nutnost překonat energetickou bariéru podobně jako při difuzi vakančním mechanismem
- ▶ rozdíl oproti vakančnímu mechanismu difuze – intersticiál má vždycky kam přeskočit

$$D^i = \frac{a^2 \nu_0 p}{6} \exp\left(-\frac{\Delta g_m^i}{k_B T}\right) = D_0^i \exp\left(-\frac{E_d^i}{k_B T}\right),$$

kde p je počet sousedních intersticiálních poloh a $E_d^i = \Delta h_m^i$

- ▶ menší intersticiály méně deformují okolní mříž \Rightarrow snazší difuze
- ▶ difuze příměsových intersticiálů je rychlejší v otevřenějších strukturách



Nerovnovážná koncentrace intersticiálů a vakancí

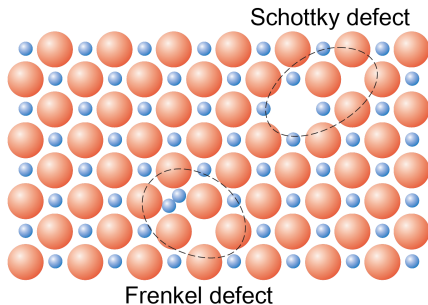
- ▶ za určitých podmínek se v materiálu může vytvořit větší, nerovnovážná, koncentrace intersticiálů a vakancí
- ▶ **zakalení**
 - ▶ vyšší koncentrace bodových defektů za vysoké teploty je po rychlém ochlazení zachována díky pomalé difuzi za nízkých teplot
 - ▶ poruchy (především vakance) nemohou migrovat k vhodným místům, kde by anihilovaly
 - ▶ mohou se vytvářet shluky vakancí a póry
- ▶ **plastická deformace**
 - ▶ vytváří se dislokace
 - ▶ šplhání dislokací nebo pohyb dislokací s jogy (stupni) spojeny se vznikem/zánikem bodových defektů
- ▶ **ozáření**
 - ▶ vysokoenergetické částice (např. neutrony, protony) vyrazí atom z rovnovážné polohy → kolizní kaskáda, při níž může vzniknout ~100 - 200 intersticiálů a vakancí; radiační bobtnání (swelling)
 - ▶ vysokoenergetické elektrony (>1 MeV)

Substituční atomy

- ▶ atomy příměsi nebo nečistoty nahrazují atomy původního materiálu v uzlových bodech krystalové mříže
- ▶ míra rozpustnosti substituční příměsi dána několika faktory – Hume-Rotheryho pravidly pro substituční tuhé roztoky:
 - ▶ velikostní faktor – dobrá rozpustnost, pokud se atomová velikost obou typů atomů liší méně než o $\pm 15\%$
 - ▶ krystalická struktura – dobrá rozpustnost, pokud jsou krystalické struktury stejné
 - ▶ elektronegativita – čím je jeden typ atomu elektropozitivnější a druhý elektronegativnější, tím spíše vznikne intermetalikum místo substitučního tuhého roztoku
 - ▶ valence – pokud jsou předchozí faktory srovnatelné, kov bude mít tendenci lépe rozpouštět prvky s větší valencí; největší vzájemnou rozpustnost mají obecně prvky se stejnou valencí
- ▶ pokud je některé z Hume-Rotheryho pravidel porušeno, je možná pouze částečná rozpustnost
- ▶ úplná vzájemná rozpustnost např. Cu a Ni

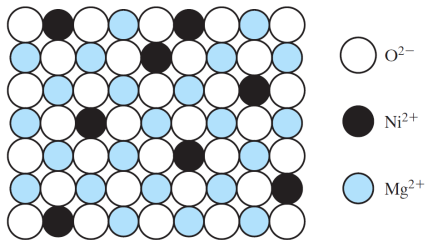
Bodové poruchy v nekovových materiálech

- ▶ bodové poruchy v nekovových, zvláště iontových, strukturách – požadavek na zachování elektrické neutrality, tj. existence jak aniontových, tak kationtových poruch
- ▶ Schottkyho porucha – dvojice opačně nabitých vakancí
- ▶ Frenkelova porucha – pár vakance-intersticiál (téměř vždy kationtový intersticiál – menší velikost → nižší entalpie vzniku)

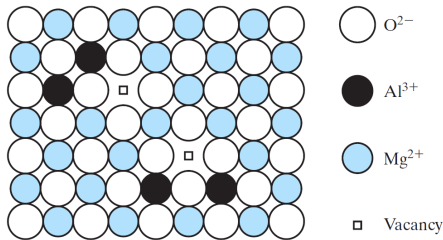


Bodové poruchy v nekovových materiálech

► př. pro substituční tuhý roztok v MgO (struktura typu NaCl)



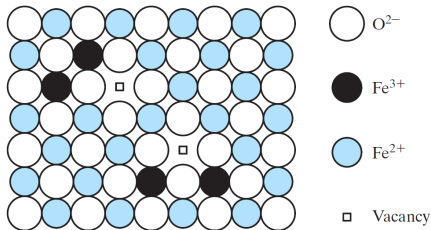
Substituční tuhý roztok NiO v MgO. Ni²⁺ ionty nahrazují Mg²⁺, požadavek na elektrickou neutralitu není narušen.



Substituční tuhý roztok Al₂O₃ v MgO. Kvůli požadavku na elektrickou neutralitu mohou každé tři Mg²⁺ vakance zaplnit pouze dva Al³⁺ ionty, přičemž zůstane jedna Mg²⁺ vakance.

Bodové poruchy v nekovových materiálech

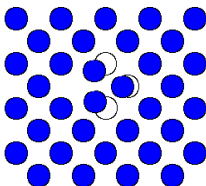
- ▶ oxid železnatý (FeO) se v dokonalém stechiometrickém složení v přírodě nevyskytuje – více oxidačních čísel železa (Fe^{2+} a Fe^{3+}) \Rightarrow nestechiometrická sloučenina $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$



Nestechiometrický oxid železnatý (Fe_{1-x}O); Fe^{2+}
vakance vzniká kvůli kompenzaci náboje Fe^{3+} iontů.

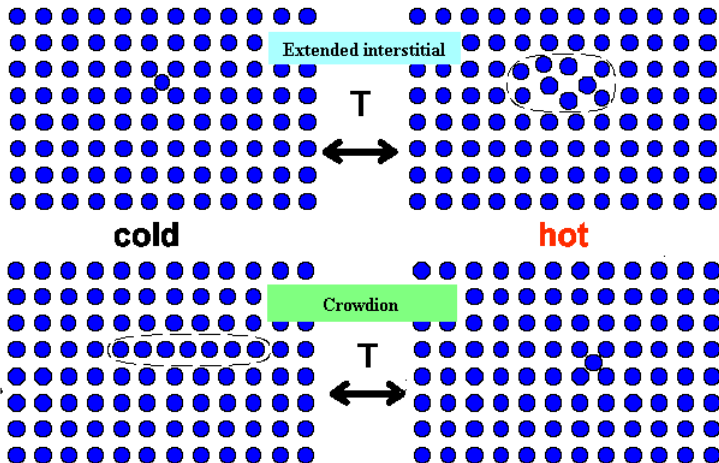
Bodové poruchy v Si

- ▶ vakance ve většině krystalických materiálů jsou poměrně dobře lokalizované – neovlivňují velký objem materiálu (vysunutí atomů) – nevýhodné z hlediska entropie (změna vibrační frekvence mnoha atomů)
- ▶ výjimka – Si za vysokých teplot (pravděpodobně) – tzv. extended vacancy



Bodové poruchy v Si

- ▶ podobně názory, že existují intersticiály s větším dosahem – extended interstitial (za vysokých teplot v Si), crowdion (metastabilní intersticiálu za nízkých teplot)



Význam defektů - mechanické vlastnosti

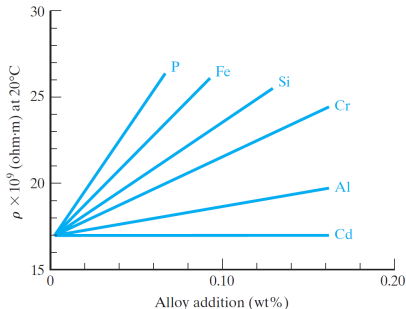
- ▶ vliv na pohyb dislokací – lokální narušení periodicity krystalu
- ▶ pohyb dislokace v neporušeném materiálu — skluzové napětí (resolved shear stress) je rovné kritickému skluzovému napětí (critical resolved shear stress)
- ▶ oblast s poruchou — je potřeba větší napětí pro pohyb dislokace → ztížený pohyb dislokací → pevnější materiál

Mechanismy zpevnění kovů

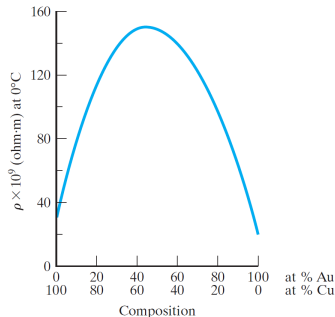
- ▶ deformační zpevnění (strain/work hardening)
 - ▶ deformace → vyšší hustota dislokací → menší pohyblivost
- ▶ zpevnění tuhým roztokem (solid solution hardening)
 - ▶ napěťová pole v okolí substitučních atomů nebo intersticiálů ztěžují pohyb dislokací
- ▶ precipitační zpevnění (precipitation/age hardening)
 - ▶ částice jiných fází brání pohybu dislokací (typy rozhraní – koherentní, semikoherentní, nekoherentní)

Význam defektů - elektrické, optické a magnetické vlastnosti

- ▶ funkce polovodičových součástek kriticky závisí na přítomnosti a množství bodových poruch – donorové (např. P, As v Si) a akceptorové (např. B, Al v Si) příměsi
- ▶ příměsové prvky zvyšují odpor – rozptyl vodivostních elektronů na poruchách periodicity mříže



Elektrická rezistivita slitin Cu v závislosti na koncentraci příměsového prvku



Elektrická rezistivita AuCu systému

Význam defektů - elektrické, optické a magnetické vlastnosti

- ▶ přidání solí stříbra do skla → fotochromatické a fotosenzitivní sklo
- ▶ magnetické vlastnosti – iontové příměsi na různých atomových pozicích dané struktury
- ▶ defekty v keramikách – senzory (např. plynů, vlhkosti, teploty), katalyzátory výfukových plynů

Otázky

- ▶ Vysvětlete, proč může nastat úplná rozpustnost v substitučních tuhých roztocích, ale v intersticiálních nikoli.
- ▶ Jaké bodové poruchy mohou vzniknout po přidání příměsi MgO do Al_2O_3 ?

Další literatura

- ▶ http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/index.html
- ▶ D. A. Porter, K. E. Easterling, M. Y. Sherif, Phase Transformations in Metals and Alloys, 3rd edition, 2009 CRC Press
- ▶ Y. Kraftmakher, Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals, Physics Reports 299 (1998), 79–188