

## 2. Poruchy v tuhých látkach

Štúdium kryštálov a sledovanie ich fyzikálnych vlastností ukázalo, že znalosť samotnej štruktúry nepostačuje k vysvetleniu ich mechanických, elektrických a iných vlastností.

Vysvetlenie mnohých ich vlastností je možné len za predpokladu *odchýlok od ideálnej stavby kryštálu*

– teda existencie porúch v kryštáli  $\Rightarrow$  význam ich štúdia

*Rozdelenie* rôznych *typov porúch* do skupín – rôzne hľadiská.

Jedno z delení:

*Kmity mriežky* – tepelný pohyb atómov v mriežke okolo ich rovnovážnych polôh.

*Atómové poruchy* – neusporiadanosť určitej časti atómov v mriežke, resp. prítomnosť cudzích atómov.

*Elektrónové poruchy* – rôzna koncentrácia elektrónov v kryštáli – dôležité z hľadiska elektrických vlastností.

*Poruchy súvisiace s transportom častíc*

– fotónov, elektrónov, neutrónov, iónov v tuhej látke.

V ďalšom rozoberieme *atómové poruchy* – ich delenie:

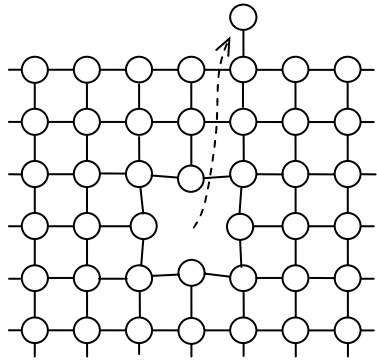
*bodové* ,  
*lineárne* ,  
*plošné* (povrchové) ,  
*objemové* .

### 2.1. Bodové poruchy

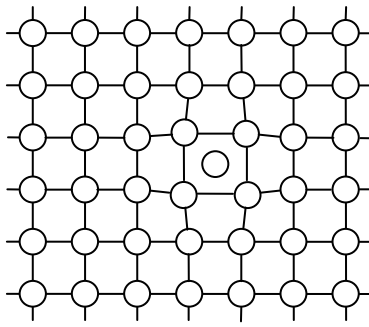
Ich rozmer – rádu parametra mriežky.

*Najdôležitejšie bodové poruchy:*

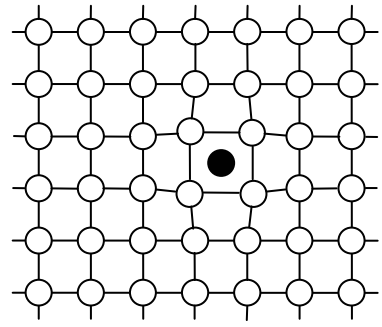
- vakancie* (Schottkyho poruchy) – neobsadené mriežkové body, atómy z nich  $\rightarrow$  povrch
- intersticiály* – atómy v polohách mimo mriežkových bodov
- prímesové atómy* – cudzie atómy umiestnené – substitučne  
– intersticiálne
- Frenkelove poruchy* – vakancia + intersticiála



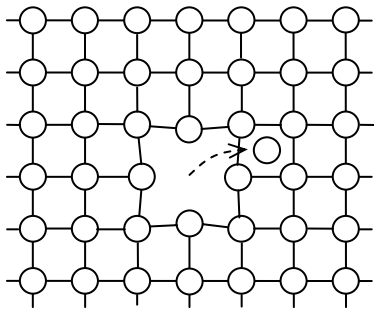
vakancia



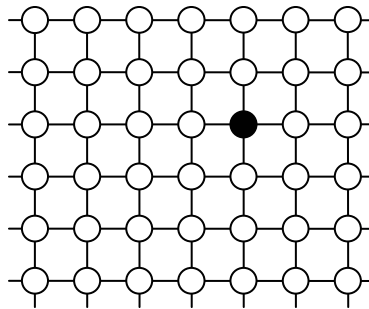
intersticiála



intersticiálne  
umiestnený atóm  
prímеси



Frenkelova porucha



substitučne umiestnený  
atóm prímеси

Tieto poruchy sa vyskytujú v každej pevnej látke

– v rôznych koncentráciách, v závislosti od:

spôsobu kryštalizácie,  
chemického zloženia,  
typu štruktúrnej mriežky,  
„znečistenia“,  
teploty kryštálu, atď.

Ich tvorba

– pri samotnom procese kryštalizácie ,  
– pri mechanickom namáhaní,  
– pri zvyšovaní teploty.

### 2.1.1. Termodynamika bodových porúch

Najmenší počet porúch má kryštál pri teplote 0 K.

Experimentálne štúdium i termodynamický rozbor ukazujú, že  
***koncentrácia porúch rastie s teplotou,***  
⇒ dôležitý záver pre štúdium transportných javov.

Z termodynamických zákonov plynie (ak pripustíme možnosť určitej neusporiadanosti sústavy), že ***rovnovážny stav*** tuhej látky pri nízkom tlaku a pri teplote  $T$  ***je určený podmienkou minima voľnej energie  $F$***  (tiež ozn. Helmholtzova voľná energia).

$$\boxed{F = E - TS} ,$$

kde  $E$  – vnútorná energia,  
 $S$  – entropia sústavy,

pričom  $\boxed{S = S_t + S_k}$  ,  $S_t$  – tepelná entropia,  
 $S_k$  – konfiguračná entropia.

***Tepelná entropia  $S_t$***  – je daná počtom rôznych spôsobov  $Z_t$  ,  
ktorými je možné rozdeliť energiu  
kmitov mriežky do rôznych kmitových  
stavov (kmitových módov)  
– bude rozobraté v ďalšej kapitole.

Podľa Boltzmannovho vzťahu platí:

$$\boxed{S_t = k \ln Z_t} , \quad \text{kde } k \text{ – Boltzmannova konšt.}$$

***Konfiguračná entropia  $S_k$***  – je daná počtom rôznych spôsobov  $Z_k$  ,  
ktorými je možné usporiadať atómy  
v mriežkových bodoch, pričom:

$$\boxed{S_k = k \ln Z_k} , \quad \text{kde } k \text{ – Boltzmannova konšt.}$$

Príklad pre výpočet  $S_k$ :

Uvažujme prípad mriežky obsahujúcej  $N_A$  atómov typu A a  $N_B$  atómov typu B.

Vypočítajme, koľko je možných spôsobov rozmiestnenia týchto atómov do  $(N_A + N_B)$  mriežkových bodov.

*Riešenie:*

Z kombinatoriky  $\Rightarrow$

$$Z_k = \binom{N_A + N_B}{N_A} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!(N_A + N_B - N_A)!} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!},$$

teda 
$$S_k = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!}.$$

**Odvedenie vzťahu pre rovnovážnu koncentráciu vakancií**

Najprv urobíme kvantitatívny rozbor:

Predpokladajme pri  $T = 0$  K dokonalý kryštál – bez vakancií.

Ukážeme, že z termodynamického hľadiska je výhodné, ak pri teplote  $T \neq 0$  existuje v látke určitá **nenulová koncentrácia vakancií**.

Platí:  $F = E - TS$ .

Pri tvorbe vakancií **energia kryštálu rastie** (na vytvorenie každej vakancie treba kryštálu dodať určitú energiu  $E_v$ ).

S vytváraním vakancií ale **rastie neusporiadanosť systému**, teda i jeho entropia.

Pre konfiguračnú entropiu platí:

$$S_k = k \ln \frac{(N + n)!}{N!n!},$$

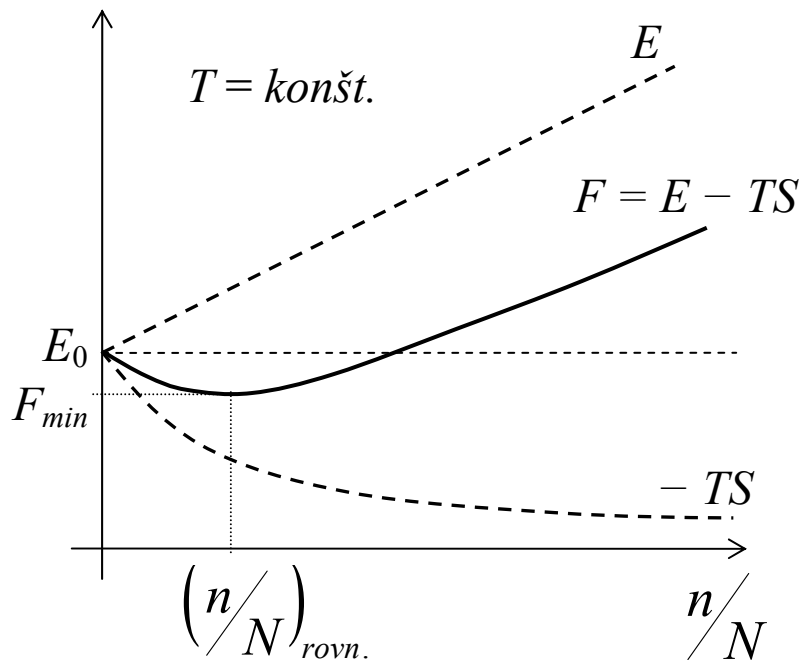
kde  $N$  – počet obsadených mriežkových bodov,

$n$  – počet vakancií,

$N + n$  – celkový počet mriežkových bodov (s  $n$  rastie).

Uvažujme  $T = \text{konšt.}$

Vynesme  $E$  i  $-TS$  do grafu v závislosti na  $n/N$ .



$\Rightarrow$  existuje  
určitá  
**nenulová**  
**rovnovážna**  
**koncentrácia**  
**vakancií**

*Kvantitatívny výpočet:*

$$F = F(n, T) = F_d(T) + n E_v - T(S'_t + S'_k) ,$$

kde  $F_d(T)$  – voľná energia v dokonalej mriežke s  $N$  atómami  
(bez porúch),

$E_v$  – energia potrebná na vznik 1 vakancie  
( $E_v$  pre  $n \ll N$  nezávisí na  $n$ ).

Dosaďme:

$$S'_t = n \Delta S_t ,$$

kde  $\Delta S_t$  – vzrast tepelnej entropie pri vzniku 1 vakancie,

$$S'_k = k \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} .$$

Po dosadení:

$$F = F_d(T) + n E_v - n T \Delta S_t - kT \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} .$$

**Rovnovážny stav pri teplote  $T$**  určíme z podmienky  $\left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = 0$ .

Zderivovaním a úpravou (Stirlingova formula, atď.) dostaneme:

$$n = N e^{\frac{\Delta S_t}{k}} \cdot e^{-\frac{E_v}{kT}}, \text{ resp. } \textit{približný vzťah}, \text{ ak } e^{\frac{\Delta S_t}{k}} \approx 1$$

$$n \approx N e^{-\frac{E_v}{kT}}$$

⇒ *množstvo vakancií silne závisí na teplote i aktivačnej energii  $E_v$ .*

*Príklad:*

$$\begin{array}{ll} \text{Ak} & T = 10^3 \text{ K} \quad , \quad E_v = 1 \text{ eV} \quad \Rightarrow \quad n/N \approx 10^{-5} \quad , \\ \text{ak} & T = 10^3 \text{ K} \quad , \quad E_v = 3 \text{ eV} \quad \Rightarrow \quad n/N \approx 10^{-15} \quad . \end{array}$$

Rovnakým spôsobom ako bol naznačený pri vakanciách je možné získať výraz pre *množstvo Frenkelových porúch v kryštále*

$$n^* \approx \sqrt{NN'} e^{-\frac{E_F}{2kT}}$$

kde  $N$  – počet uzlov mriežky,  
 $N'$  – počet intersticiálnych polôh,  
 $E_F$  – aktivačná energia Frenkelovej poruchy.

Obvykle platí  $n^* \ll n$  .

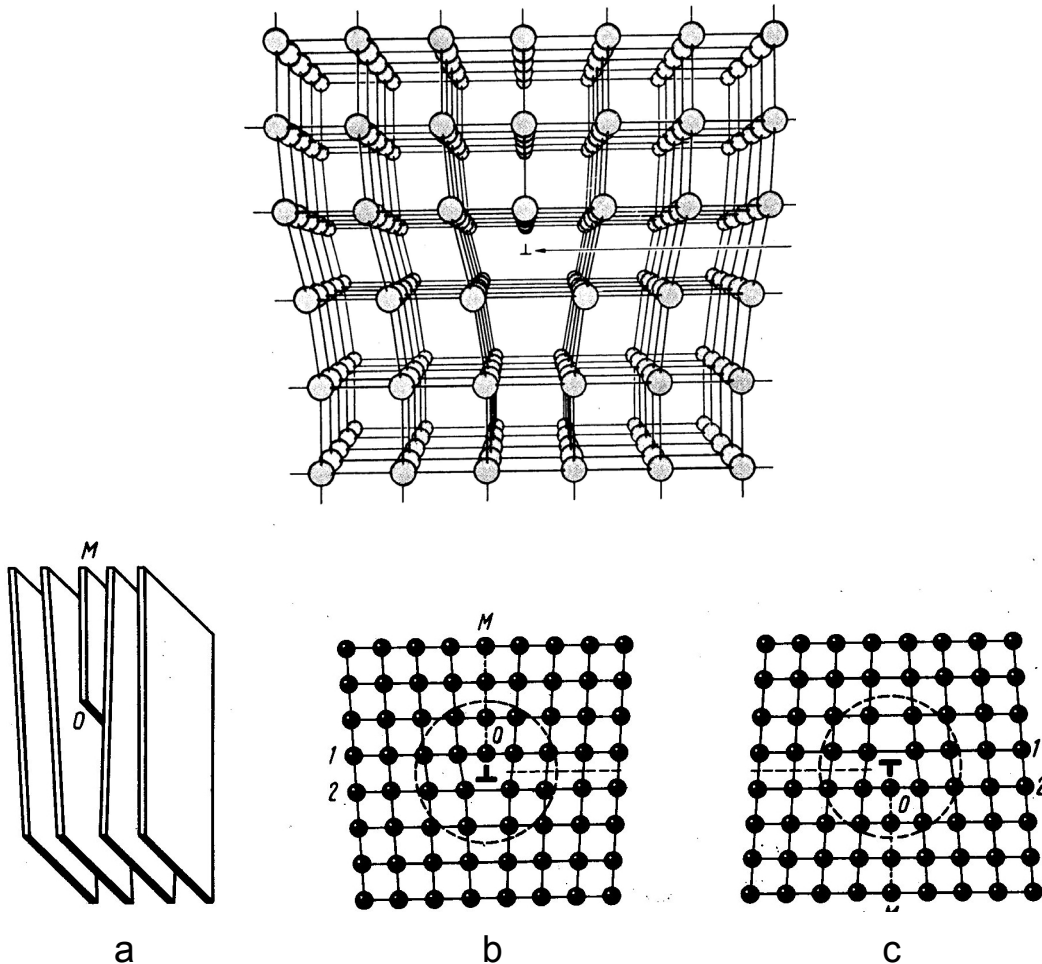
## 2.2. Lineárne poruchy

Lineárne (čiarové) poruchy, sú defekty mriežky, rozložené v kryštáli pozdĺž priamych alebo zakrivených čiar – uzavretých, alebo vychádzajúcich na povrch.

Sú zložené z - *hranových dislokácií*  
- *skrutkových dislokácií*.

### Hranová dislokácia

Vznik hranovej dislokácie si možno predstaviť „vložením“ polroviny atómov (  $OM$  ) do pravidelnej mriežky (pozri nasledujúce obrázky):



*Definícia.:*

*dislokačná čiara* – čiara vedená narušenou oblasťou kryštálu (v našich obrázkoch priamka vedená bodom  $O$  – kolmo na nákrešnu).

*Pozn.:* V obr. b a c je čiarkovanou kružnicou vyznačená oblasť kryštálu deformovaná dislokáciou.

*Pojmy:* **kladná dislokácia**, ozn.  $\perp$

– ak vyššie spomínaná polorovina atómov sa nachádza nad dislokačnou čiarou,

**záporná dislokácia**, ozn.  $\top$

– ak polorovina atómov sa nachádza pod dislokačnou čiarou

(pozri obr. b a c).

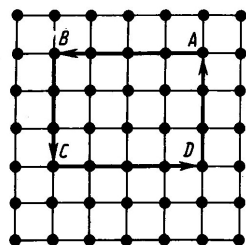
Dislokáciu môžeme definovať pomocou pojmov: **Burgersova slučka** a **Burgersov vektor**.

*Definícia.:*

**Burgersova slučka** – čiara pozostávajúca z elementárnych vektorov, ktorú vedieme tak, že v dokonalom kryštáli tvorí uzavretú čiaru (pozri nasledujúci obr. a, čiara **ABCD**).

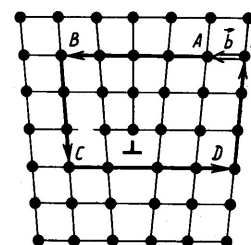
Z rovnakých krokov pozostávajúca slučka vedená v porušenej oblasti nie je uzavretá (pozri nasledujúci obr. b, čiara **ABCDE**).

**Burgersov vektor**  $\vec{b}$  – vektor, ktorým uzavrieme Burgersovu slučku (pozri obr. b).



a

dokonalý kryštál



b

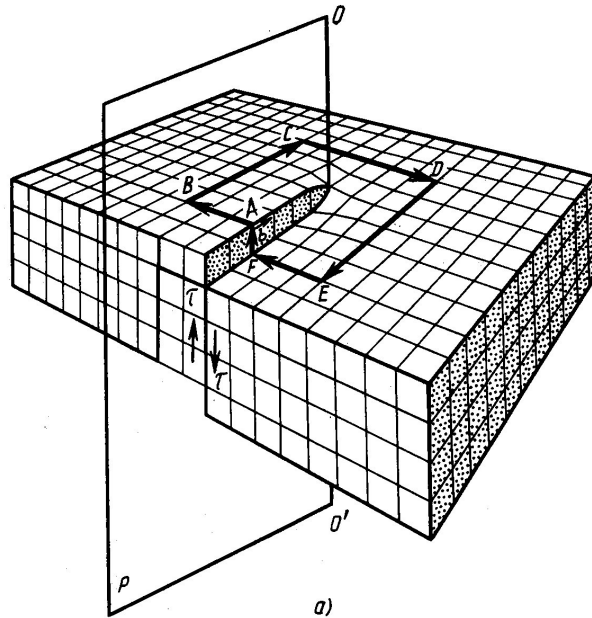
kryštál s hranovou dislokáciou

*Pozn.:* Pri hranovej dislokácii je Burgersov vektor  $\vec{b}$  vždy kolmý na dislokačnú čiaru.



## Skrutková dislokácia

V nasledujúcom obrázku je znázornená porucha kryštálu, ktorú nazývame skrutkovou dislokáciou.

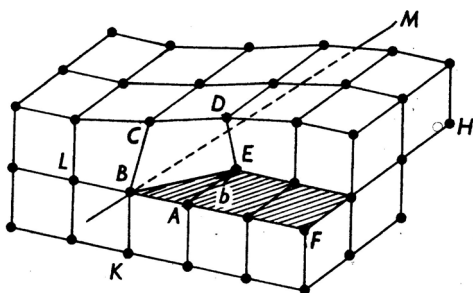


Porucha môže vzniknúť napr. pôsobením dvojice napätí  $\tau$  (pozri obr.).

V obrázku je:

$OO'$	– dislokačná čiara,
$ABCDEF$	– Burgersova slučka (neuzavretá),
$\vec{b}$	– Burgersov vektor.

Iný pohľad na skrutkovú dislokáciu:



V tomto obrázku je dislokačnou čiarou – priamka  $BM$ .

*Pozn.:* Pri skrutkovej dislokácii je Burgersov vektor  $\vec{b}$  vždy rovnobežný s dislokačnou čiarou.

Všeobecne platí, pre ľubovoľný typ dislokácie (kombinácia vyššie uvedených typov), že dislokačná čiara nemôže v kryštáli končiť – môže tvoriť len uzavreté slučky, alebo končiť na stenách kryštálu, alebo v priesečníkoch s inými dislokáciami.

Dislokácie nie sú nepremennými poruchami mriežky

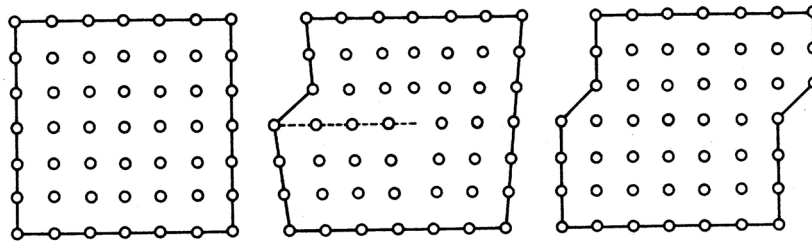
– môžu vzniknúť, zaniknúť, pohybovať sa i silovo na seba pôsobiť:

napr.: dislokácie  $\perp + \top$  – vzájomné priťahovanie (s možným následným zánikom oboch dislokácií),

dislokácie  $\perp + \perp$ , resp.  $\top + \top$

– vzájomné odpudzovanie.

Pôsobením tangenciálneho napätia sa hranová dislokácia pohybuje, až zaniká na povrchu – kryštál ale bude plasticky deformovaný (pozri ďalší obrázok, pre tangenciálne napätie pôsobiace zľava doprava v hornej časti mriežky).



Množstvo a charakter dislokácií v danom kryštále silne ovplyvňuje hlavne mechanické vlastnosti tuhých látok. Teória dislokácií dokázala napr. vysvetliť (i kvantitatívne) javy pri plastickej deformácii tuhých látok pomocou tzv. dislokačného modelu sklzu.

S ohľadom na charakter tohto kurzu FTL, sa teóriou dislokácií nebudeme podrobnejšie zaoberať.

### 2.3. Plošné a objemové poruchy

**Plošné poruchy** sú lokalizované buď na samotnom povrchu kryštálu, alebo na plochách vo vnútri kryštálu.

K týmto poruchám patria – **voľné povrchy** kryštálu,  
**hranice** medzi časťami kryštálu s dokonalou periodicitou,  
**vrstevné chyby**.

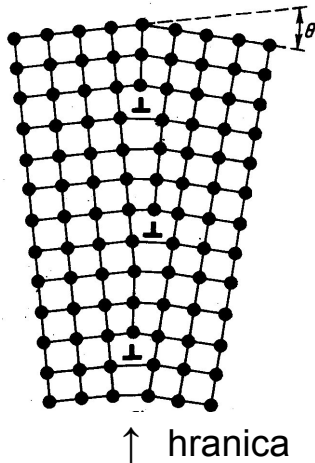
#### **Voľné povrchy**

– atómy na povrchu kryštálu, na rozdiel od atómov v objeme, sú v nesymetrickom silovom poli ostatných atómov  $\Rightarrow$

⇒ zmena spôsobu usporiadania, zmenšenie medziatómových vzdialeností, vznik špecifických povrchových väzieb atď.

### hranice

– reálne kryštály vykazujú tzv. mozaikovú štruktúru, vytvorenú radom hranových dislokácií (pozri obr.):

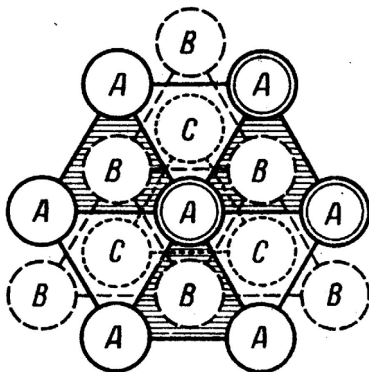


monokryštály – uhol  $\theta$  - od niekoľko uhlových sekúnd do niekoľko minút

*Pozn.:* u hraníc zŕn polykryštálov  $\theta$  desiatky stupňov

### vrstevné chyby

– jeden typ vrstevnej chyby je demonštrovaný nasledujúcim obrázkom, ktorý znázorňuje normálnu postupnosť vrstiev v rovinách (111) kubickej plošne centrovanej mriežky:



Pri dokonalej mriežke je postupnosť vrstiev **ABC ABC ABC ...**,

vrstevná chyba vzniká pri narušení tejto postupnosti, napr. pri ukladaní vrstiev: **ABC AC ABC ...**

### Objemové poruchy

Vznikajú zhľukovaním bodových porúch. Možné typy:

**dutiny,**

**trhliny,**

**precipiáty**

**samostatné fázy**

(vznikajú zhľukovaním intersticiálnych atómov),

(vznikajú zhľukovaním substitučných prímiesí).