

9. ДЕФЕКТИ В КРИСТАЛНИТЕ РЕШЕТКИ НА РЕАЛНИТЕ КРИСТАЛИ

1. Въведение:

Дефекти – отклонение на решетките на реалните кристали от идеалната правилна кристална структура, т.е от пълната трансляционна симетрия. Това са: нарушения на равновесните разстояния между частиците, липса на атом или йон от съответното място на идеалната кристална структура, наличие на допълнителни атоми /йони/ в междувъзлията, нарушение в периодичното редуване на кристалографските равнини и др. Общия брой на всеки вид дефекти в КР зависи както от температурата, така и от начина, по който е бил получен кристалът и от всички въздействия, на които той е бил подложен, т.е от биографията на кристала.

Малката подвижност и голямото време на живот на тези дефекти позволява да се опишат с геометрични модели като:

а) Обемни /тримерни/ - микроскопични празнини в КР, поради чужди частици или частици с друга фаза.

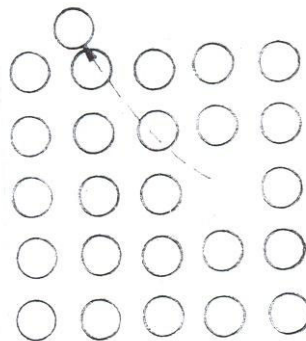
б) Повърхнинни /двумерни/ - граници между кристалите – двойници или между кристалните зърна на по-сложните кристални образувания; стени, които разделят КР на области с различна ориентация; при плътна опаковка за няколко слоя структурата минава от ХПО в КСЦ или обратно.

в) Линеен или дислокация – нарушението в правилното подреждане на частиците е съсредоточено около дадена линия. Биват: прагови и винтови.

г) Точкови – нарушения на идеалната КР около една точка, т.е и в трите измерения техните размери не надминават няколко междуатомни разстояния.

2. Точкови дефекти

Ваканции в КР – Дефекти по Шотки - т.е липса на атоми, йони или молекули в кристалната решетка.



Фиг.1. Възникване на дефекти по Шотки.

Механизъм: Отделянето на атоми или йони от повърхността на кристала. При това на повърхността на кристала се образуват ваканции, които дифундират във вътрешността му чрез последователно заместване с атоми от КР. Този процес се нарича разтваряне на празното пространство в кристала.

Броят на ваканциите може да се пресметне от общи термодинамични съображения. Образуването на x на брой дефекта по Шотки води до увеличаване на вътрешната енергия на кристала:

$$U = xE_1$$

E_1 – енергията за пренасянето на един атом от вътрешността на кристала на повърхността.

Броят на начините (или термодинамичната вероятност), по които могат да се създадат x дефекта по Шотки в КР, съставена от z на брой атома или йона от един и същи вид, е:

$$P = \frac{z!}{(z-x)!x!}$$

При образуване на дефекти, нараства ентропията на кристала по закона на Болцман:

$$S = k \ln p = k \ln \frac{z!}{(z-x)!x!}$$

За изменението на свободната енергия на кристала записваме:

$$F \approx U - ST = U - kT \ln \frac{z!}{(z-x)!x!}$$

x и z са големи числа, затова прилагаме формулата на Стирлинг: $\ln x! = x \ln x - x$

$$\ln \frac{z!}{(z-x)!x!} = z \ln z - z - (z-x) \ln(z-x) + z-x - x \ln x + x$$

$$= z \ln z - (z-x) \ln(z-x) - x \ln x$$

$$F = xE_1 - kT [z \ln z - (z-x) \ln(z-x) - x \ln x]$$

Необратимият процес на образуване на дефекти се съпровожда с намаляване на свободната енергия, като при $T, V = \text{const}$: $\frac{\partial F}{\partial x} < 0$

При достигане на равновесие, свободната енергия има минимална стойност, т.е

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{V,T=\text{const}} = 0$$

$$E_1 - kT \left[+ \ln(z-x) + \frac{z-x}{z-x} - \ln x - \frac{x}{x} \right] = 0$$

$$E_1 - kT \ln \frac{z-x}{x} = 0 \Rightarrow \frac{E_1}{kT} = \ln \frac{z-x}{x}$$

$$x \ll z \Rightarrow \frac{E_1}{kT} = \ln \frac{z}{x}, \exp\left(\frac{E_1}{kT}\right) = \frac{z}{x} \Rightarrow$$

$$\boxed{x = ze^{-\frac{E_1}{kT}}}$$

x е равновесната концентрация на дефектите по Шотки при дадена температура.

Двойка ваканции

Образуват се едновременно катийонна и анионна ваканция в йонните кристали. Това запазва електронеутралитета в йонните кристали. ТД вероятност за образуване на

$$\text{двойка ваканции: } P = \left[\frac{z!}{(z-x)!x!} \right]^2$$

По аналогичен начин се получава равновесната концентрация на двойката ваканции при дадена температура:

$$x = ze^{-\frac{E_2}{2kT}}$$

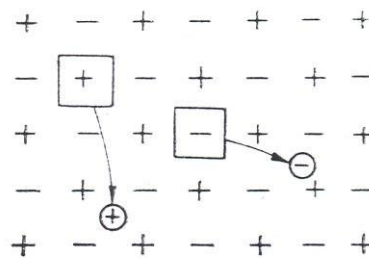
E_2 – енергията необходима за образуване на двойка ваканции.

За NaCl при $T=20^\circ\text{C}$, $E_2=20,2\text{eV}$ и $x=10^6\text{cm}^3$.

За някои кристали при температури, близки до температурата на топене, равновесната концентрация на дефектите по Шотки може да достигне до 1-2% от броя на атомите в КР. Фактът, че броят на ваканциите в кристала нараства толкова силно около неговата точка на топене, дава основание да се предложи един най-прост модел на течностите, съгласно който тяхната структура може да се разглежда като тази на кристална решетка с голям брой ваканции.

Атоми в междините на кристалната решетка и дефекти по Френкел – наличие на излишни атоми, йони или молекули в междините между основните частици на КР.

Дефекти по Френкел – двойка: ваканция – атом в междините. Атомите в междините възникват за сметка на образуването на вакантни места – вътрешно изпарение.



Фиг.2. Възникване на дефекти по Френкел.

ТД вероятност за образуване на дефекти по Френкел:

$$P = \frac{z!}{(z-x)!x!} \cdot \frac{z'!}{(z'-x)!x}$$

z – брой заети места /възли/; z' – брой междинни

Ако $x \ll z, z'$, аналогично се пресмята броя на дефектите по Френкел.:

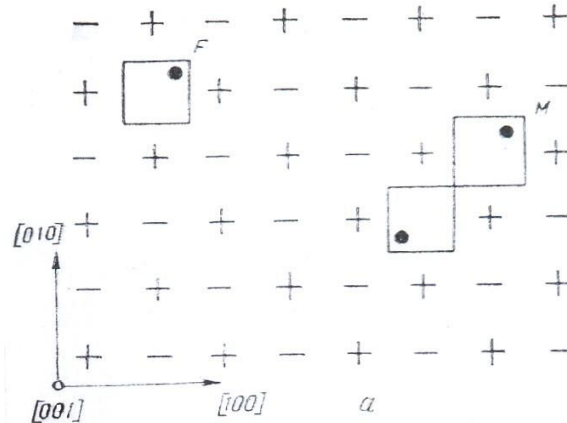
$$x = \sqrt{zz'} \exp\left(-\frac{E_3}{2kT}\right)$$

E_3 – енергията необходима за преминаване на атом от неговото нормално място в междината на КР.

- ✚ При образуване на дефекти по Шотки масата на кристала се запазва, а обемът му нараства \Rightarrow плътността на кристала намалява. Експ. – алкалохалогенни кристали.
- ✚ Дефекти по Френкел – Внасянето на атоми в междините не изменя обема на кристала, но плътността нараства. Експ. – сребърни халогениди.
- ✚ При създаване на т. дефекти в йонните кристали, трябва да се спазва условието за електрическа неутралност на кристала (чрез допълнително внасяне на /+/ и /-/ заряди).

3. Цветни центрове в йонните кристали

4.



Фиг.3. Цветни центрове в йонни кристали.

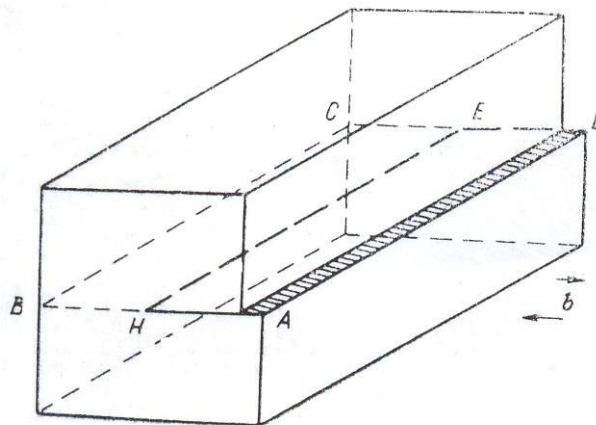
- ⊕ F – център: анионна ваканция със свързан към нея електрон.
- ⊕⊕ M – център: двойка съседни F-центъра в направление $[110]$.
- ⊕⊕⊕ R – тройка: съседни F-центъра в направление $[111]$.

Тези точкови дефекти са причина за оцветяването на йонните кристали при облъчване (например с ядрени лъчения) и затова се наричат цветни центрове.

4. Дислокации в КР на реалните кристали

Дислокация – нееднородна еластична деформация, съсредоточена около дадена линия. Теорията на дислокацията се развива през 30-те години за обяснение на пластичните свойства на кристалите. Различават се два вида деформации.

4.1 Прагова дислокация (ПД)

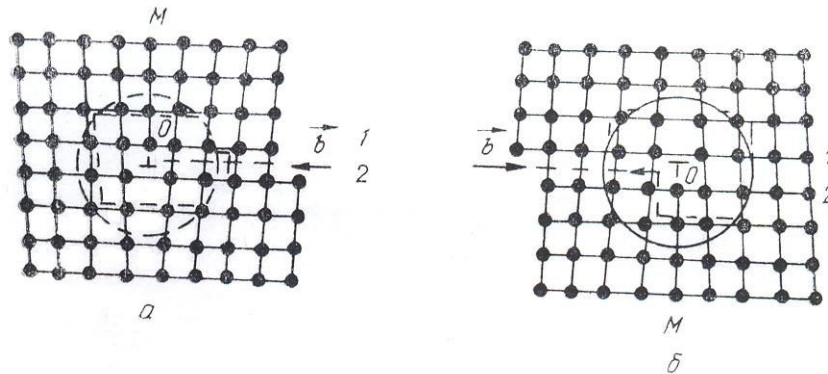


Фиг. 4. Създаване на прагова дислокация.

Характеризира се с наличина на допълнителна атомна равнина в част от КР. Затова образуването на такава ПД можем да си представим образно като процес на разрязване на част от решетката и вмъкване на допълнителна атомна полуравнина в нея.

Правата HE се нарича ос на ПД. Всяка дислокация може да се характеризира с вектора на Бюргерс \vec{b} , като той е перпендикулярен на оста на праговата дислокация.

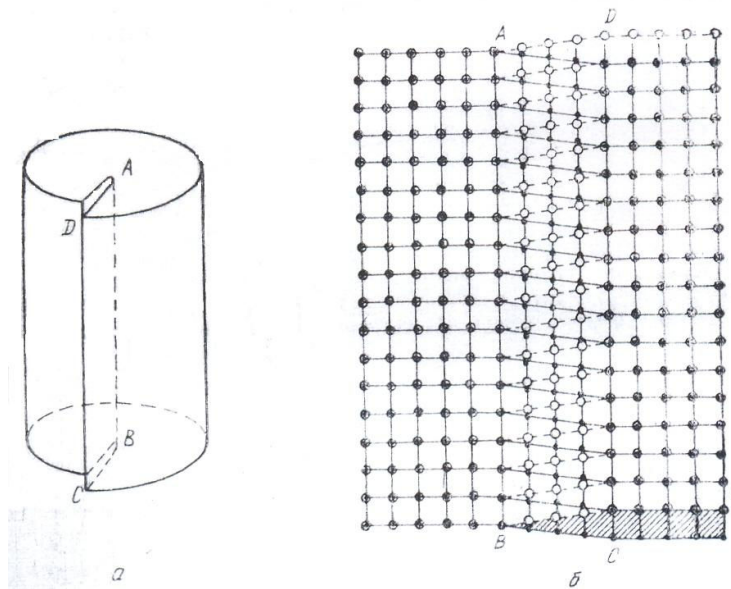
Ако допълнителната атомна полуравнина се намира над равнината на хлъзгане, дислокацията се нарича положителна - фиг а/, ако е под равнината – отрицателна - фиг.б/.



Фиг.5. Разположение на атомите около оста на прагова дислокация.

4.2 Винтова дислокация (ВД)

Правата АВ се нарича ос на ВД. Векторът \vec{b} е насочен по оста на винтовата дислокация.

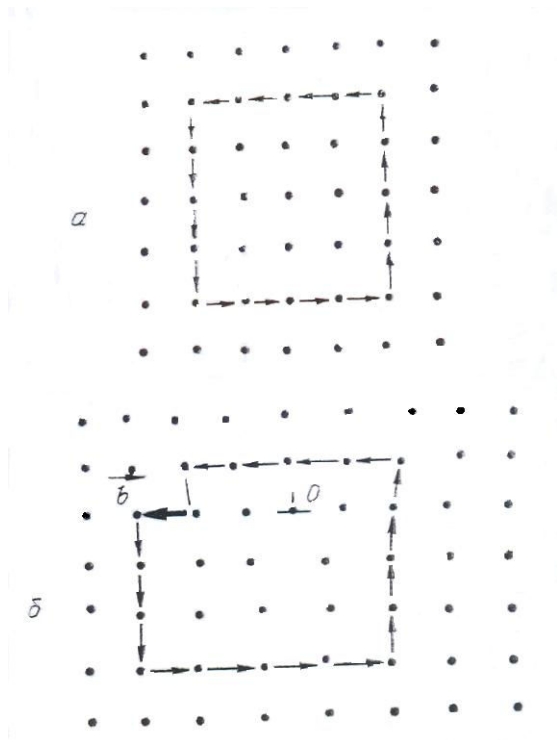


Фиг.6. Създаване на винтова дислокация (а) и разположение на атомите около оста на винтовата дислокация (б).

4.3 Вектор на Бюргерс – вектор \vec{b} , затварящ определен контур в реалната КР.

Този контур на Бюргерс изпълнява следните изисквания:

- да лежи във възлова равнина, като заобикаля оста на дислокация без да я пресича
- прекаран в идеална КР да е затворен и да се състои от определен брой най-къси вектори на трансляция в дадена равнина – фиг. а/
- прекаран в същата възлова равнина в реалната КР около ос на дислокация той се оказва отворен и векторът \vec{b} , който го затваря, представлява вектора на Бюргерс – фиг. б/



Фиг. 7. Контур на Бюргерс в идеална (а) и реална (б) кристална решетка и вектор на Бюргерс.