

DEFEKTY

Wyróżniamy następujące defekty strukturalne w kryształach:

- Drgania cieplne atomów (fonony)

oraz defekty “zlokalizowane”:

- Defekty punktowe
- Defekty liniowe
- Defekty powierzchniowe

Wśród defektów punktowych wyróżniamy:

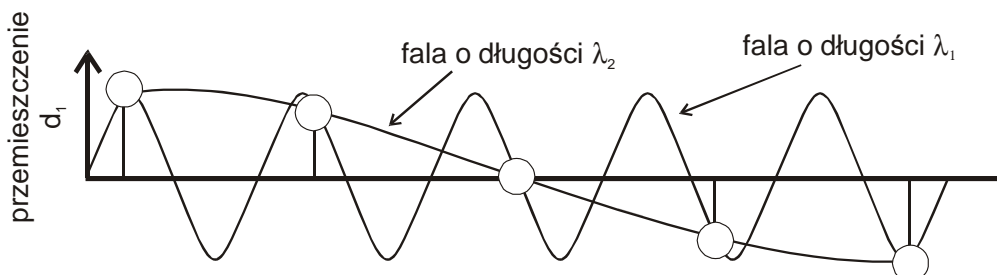
- luki (wakansje)
- atomy międzywęzłowe
- pary Frenkla
- atomy domieszkowe
- centra barwne
- defekty elektronowe

Defekty liniowe to dyslokacje. Najprostszymi ich przykładami są dyslokacje krawędziowe i śrubowe.

Defekty powierzchniowe mają strukturę dwuwymiarową. Są to: powierzchnie zewnętrzne kryształu, powierzchnie wewnętrzne (granice ziaren, płaszczyzny habitus) oraz błędy ułożenia.

1. Drgania cieplne sieci krystalicznej:

Drgania sieci kryształu rozchodzą się w postaci fal sprężystych. W przypadku ośrodka ciągłego fala sprężysta może mieć długość (a zatem wektor falowy \mathbf{k}) oraz częstość (a zatem energie drgań) zmieniające się w sposób ciągły. Inaczej jest w przypadku ośrodka dyskretnego, jakim jest kryształ. Z powodu periodyczności budowy kryształu, długości fali a także energia drgań sieci krystalicznej są skwantowane. Poniższy rysunek pokazuje, że tylko fale o pewnych długościach mogą się pojawić w kryształach.



Rys 1. W kryształach tylko wybrane długości fali, przenoszącej drgania atomów, są możliwe. Co więcej, te same wychylenia atomów, mogą być czasem opisane falami o różnych długościach.

Dany sposób drgań i związaną z nim falę, opisane częstością kołową Ω i wektorem falowym \mathbf{K} , przedstawiamy jako cząstkę wirtualną zwaną **fononem**. Możemy powiedzieć, że fonon jest kwantem energii sprężystej kryształu. Fale dźwiękowe w kryształach złożone są z fononów, tak jak fale elektromagnetyczne złożone są z fotonów.

Wiele danych doświadczalnych świadczy o tym że energia fal sprężystych jest skwantowana, np.:

- udział sieci krystalicznej w cieple właściwym spada do zera przy $T=0$,
- promieniowanie X i neutrony są rozpraszane niesprężysto na kryształach

Fononowi przypisujemy pęd:

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{K} \quad (1)$$

gdzie \mathbf{K} jest wektorem falowym fononu, zaś $\hbar = h/2\pi$ (h jest stałą Plancka)..

Przypisujemy mu również energię:

$$E = \hbar\Omega \quad (2)$$

Te dwa parametry fononu (p i E) użyteczne są w interpretacji niesprężystego rozproszenia promieniowania na kryształach.

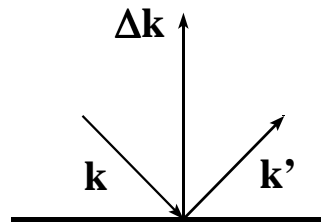
Przypomnijmy najpierw jak opisujemy rozproszenie sprężyste (kwantów X, neutronów...) na kryształach. Warunek dyfrakcji można zapisać następująco:

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \quad (3)$$

lub

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G} \Rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{G} = \mathbf{k}'$$

gdzie \mathbf{G} – wektor sieci odwrotnej, \mathbf{k} i \mathbf{k}' – wektory falowe wiązki pierwotnej i ugiętej.



Rys 2. Warunek dyfrakcji na kryształach: wektor rozproszenia $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$

Możemy mieć także do czynienia z rozpraszaniem niesprężystym (nieelastycznym), któremu towarzyszy powstanie (kreacja) fononu; wtedy:

$$\mathbf{k} + \mathbf{G} = \mathbf{k}' + \mathbf{K} \quad (4)$$

gdzie \mathbf{K} – wektor falowy fononu.

Jeżeli natomiast fonon ulega absorpcji w procesie rozpraszania to :

$$\mathbf{k} + \mathbf{G} = \mathbf{k}' - \mathbf{K} \quad (5)$$

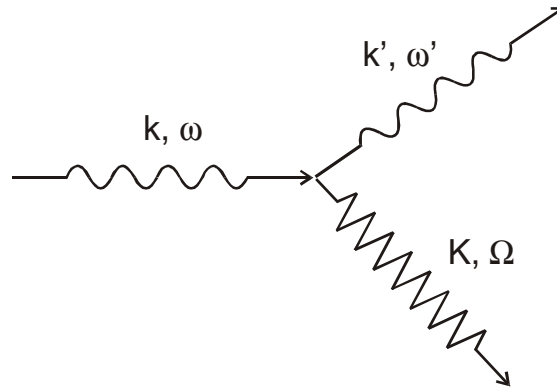
Ponadto, w dwóch powyższych procesach musimy uwzględnić prawo zachowania energii: kwantów X ($\hbar\omega = \hbar\omega \pm \hbar\Omega$):

$$\omega = \omega' \pm \Omega \quad (6)$$

gdzie ω i ω' są częstościami kwantu padającego i rozproszonego.

Oczywiście w przypadku reakcji mamy znak '+', zaś w przypadku absorpcji (anihilacji) bierzemy '-'.

Podsumujmy powyższe równania przykładowym grafem niesprężystego rozproszenia fotonu na kryształ z krecją fononu:



Rys 3. Niesprężyste rozproszenie kwantu X na kryształ, któremu towarzyszy powstanie fononu

Jeśli zamiast fotonu, opisujemy niesprężyste rozproszenie neutronów lub innych cząstek na kryształ z powstaniem bądź pochłonięciem fononu, to powyższy opis pozostaje identyczny; jedynie inną postać przybiera równanie zachowania energii. Zamiast Równ. 6, napiszemy wtedy:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} \pm \hbar\Omega \quad (7)$$

(bierzmy pod uwagę energie kinetyczną padających cząstek równą $p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m$).

Relacja dyspersji:

Jeśli drgania rozchodzą się w ośrodku ciągłym (np. fala dźwiękowa w powietrzu) to prędkość fali, v :

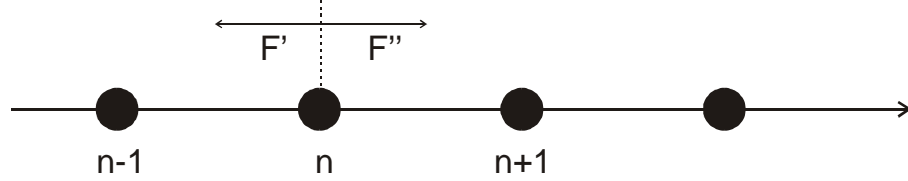
$$v = \lambda\nu = \lambda \frac{\Omega}{2\pi} = \frac{\Omega}{K} \quad (8)$$

lub też:

$$\Omega = vK \quad (9)$$

Prędkość występująca powyżej jest prędkością fazową, a relacja dyspersji jest liniowa. Zauważmy, przy okazji, że identyczną relację dyspersji ma foton ($\Omega = ck$).

Inaczej przedstawia się sytuacja w kryształ. Napiszmy równanie ruchu n-tego atomu w liniowym łańcuchu podobnych atomów.



Rys 4. Wypadkowa siła działająca na n-ty atom jest wypadkową sił oddziaływania z prawym i lewym sąsiadem (atomy: $n+1$ i $n-1$)

Oznaczmy przez u – wychylenie atomu z położenia równowagi. Zatem siła wypadkowa działająca na n-ty atom (χ jest „atomową stałą sprężystości”):

$$F = F'' - F' = \chi[(u_{n+1} - u_n) - (u_n - u_{n-1})] = \chi(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) \quad (10)$$

Równanie ruchu n-tego atomu (o masie m):

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \chi(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) \quad (11)$$

Rozwiązanie tego równania przedstawia się następująco:

$$u_n = u_0 \exp[i(Kna - \Omega t)] \quad (12)$$

gdzie $na = x_n$ jest odległością n-tego atomu od początku układu (czyli jego współrzędną), zaś K i Ω to wektor falowy i częstość kołowa, charakteryzujące falę:

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (13)$$

$$\Omega = 2\pi\nu$$

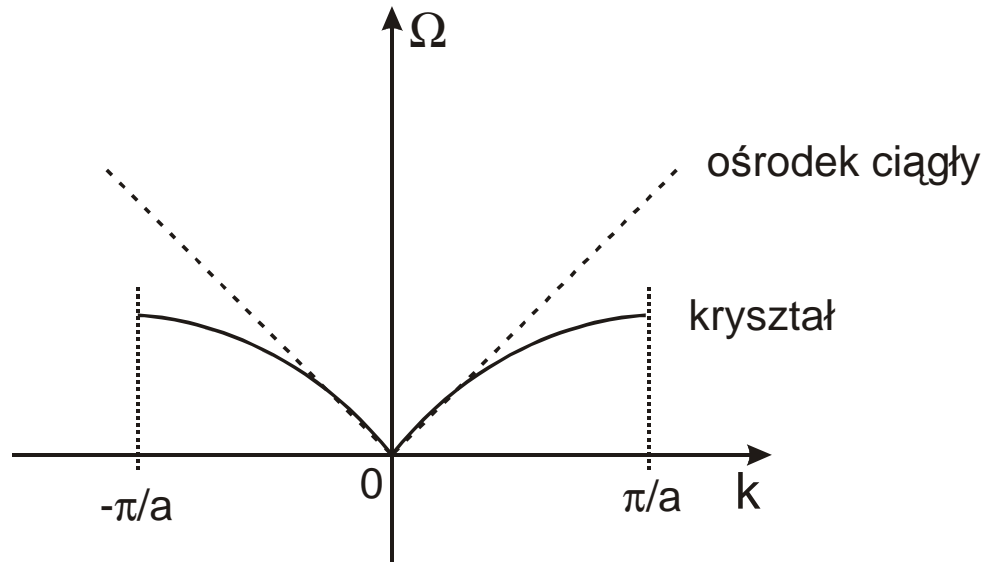
Rozwiązanie (11) można przepisać inaczej jako:

$$u_n = u_0 \exp[i(Kx_n - \Omega t)] \quad (14)$$

Podstawiając rozwiązanie (12) lub (14) do równania (11) otrzymujemy warunek:

$$\Omega = 2\sqrt{\frac{\chi}{m}} \sin\left(\frac{Ka}{2}\right) \quad (15)$$

Jest to relacja dyspersji dla tzw. fononów akustycznych.



Rys 5. Zależność dyspersji $\Omega(K)$ dla fononów akustycznych. Linia przerywaną pokazano zależność dla ośrodka ciągłego

Na rysunku powyższym wystarczy ograniczyć się do zakresu długości wektora \mathbf{K} z zakresu $[-\pi/a, \pi/a]$ (czyli z pierwszej strefy Brillouina). Wartości K większe od π/a odpowiadają długościom fali mniejszym od $2a$, które nie zawierają już żadnych dodatkowych informacji (por. Rys 1 – fala o długości λ_1 nie jest już potrzebna do opisu wychyleń cząstek; wystarczająca jest fala o długości λ_2).

Wyliczmy prędkość grupową, która reprezentuje prędkość przenoszenia energii w ośrodku:

$$v_g = \frac{d\Omega}{dK} = a\sqrt{\frac{\chi}{m}} \cos\left(\frac{Ka}{2}\right) \quad (16)$$

Zauważmy, że dla ośrodka ciągłego (continuum):

$$Ka \rightarrow 0 \rightarrow \cos\left(\frac{Ka}{2}\right) \rightarrow 1 \quad (17)$$

oraz:

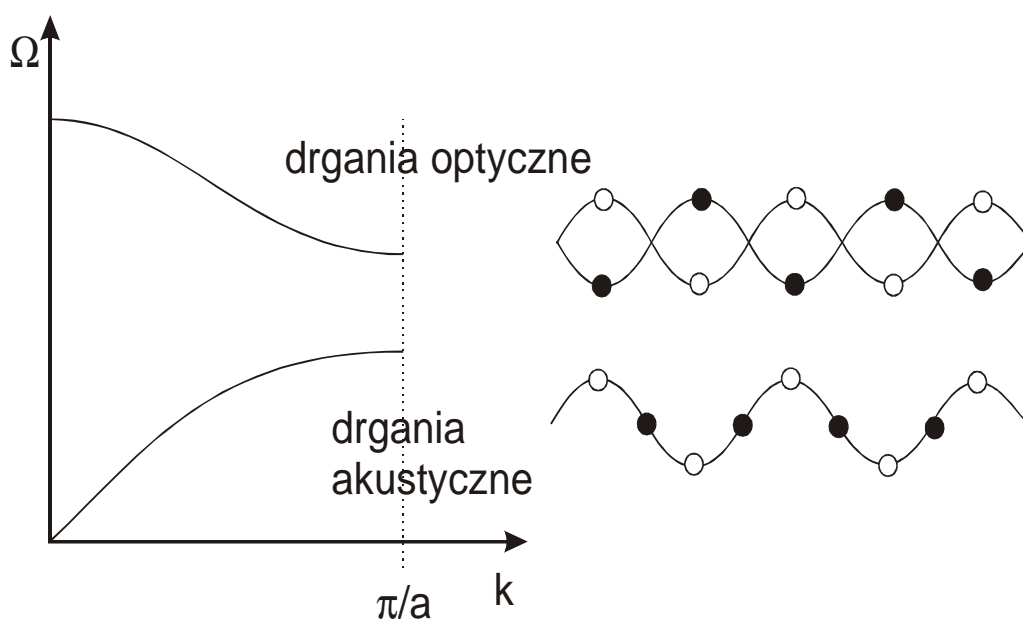
$$v_g = v_{\text{faz_cont}} = a\sqrt{\frac{\chi}{m}} \quad (18)$$

Widzimy, że prędkość grupowa i fazowa fal akustycznych są takie same jeśli przejdziemy do przypadku ośrodka ciągłego.

Zależność dyspersji, która wyprowadziliśmy wyżej, dotyczy tzw. fononów akustycznych. Warto bowiem pamiętać że istnieją dwa rodzaje drgań sieci:

- drgania akustyczne
- drgania optyczne (jeśli mamy sieć dwuatomową)

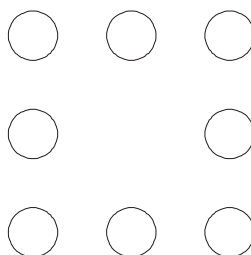
Poniżej widzimy ich krzywe dyspersji.



Rys 6. Drgania optyczne i akustyczne w kryształcie zawierającym dwa rodzaje atomów.

2. Defekty punktowe

Luki (wakansje):



Rys. 7 Luka pojawia się wtedy, gdy nieobsadzony jest węzeł sieciowy

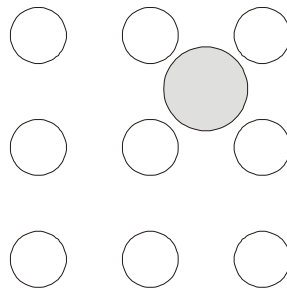
Energia utworzenia luki, E_v , wynosi ok. 1eV. Atom może uzyskać taką energię na drodze fluktuacji termicznej (prawdopodobieństwo uzyskania energii E_v : $p \propto e^{\frac{-E_v}{kT}}$). W kryształcie zawierającym N atomów (N węzłów sieciowych) – liczba n_v luk wynosi:

$$n_v \cong N e^{\frac{-E_v}{kT}} \quad (19)$$

W pobliżu temperatury topnienia ciała: $T_{\text{topn}} \rightarrow \frac{n_v}{N} \approx 10^{-3}$, a więc bardzo dużo !!!

W temperaturze pokojowej $\rightarrow \frac{n_V}{N} \approx 10^{-12}$, a więc bardzo mało !!!

Atomy międzywęzłowe



Rys 8. Atom w położeniu międzywęzłowym

Energia wprowadzenia atomu międzywęzłowego $E_i \approx 3-5$ eV.

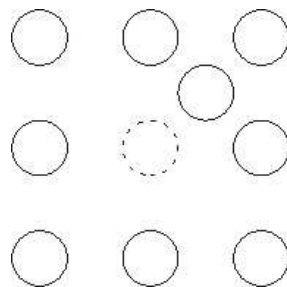
Równowagowa liczba atomów międzywęzłowych w kryształ o N węzłach wynosi:

$$n_i = bNe^{\frac{-E_i}{kT}} \quad (20)$$

gdzie b jest liczbą równowagowych położzeń międzywęzłowych wokół węzła sieci.

Defekty Frenkla

Jeżeli atom sieci przeskoczy z węzła sieci w położenie międzywęzłowe to powstaje defekt Frenkla:

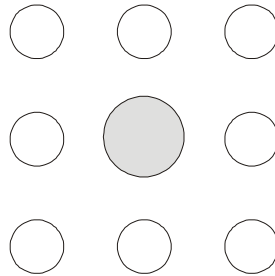


Rys 9. Defekt Frenkla powstaje przy przeskoku atomu z położenia węzłowego w międzywęzłowe

Energia utworzenia defektu Frenkla, E_{Fr} :

$$E_{Fr} \approx E_V + E_i \quad (21)$$

Domieszki:



Rys 10. Domieszka to obcy atom w sieci kryształu. Może być w położeniu węzłowym (jak powyżej), może być również w położeniu międzywęzłowym.

Domieszki tworzą m.in. defekty elektronowe np. w półprzewodnikach typu p lub n.

3. Własności defektów punktowych

Ogólnie defekty oddziałują między sobą. Przykładowo, atom międzywęzłowy jest przyciągany do luki; gdy się spotkają – następuje anihilacja obu defektów i sieć w tym miejscu odzyskuje swój doskonały charakter. Mówimy w takim przypadku, że nastąpiła anihilacja defektów przeciwnego znaku (np. luka ma znak +, zaś atom międzywęzłowy znak -).

Ogólnie, defekty oddziałują między sobą na zasadzie różnic rozkładu ładunków elektrycznych wokół nich.

Defekty punktowe mogą być wytworzone kilkoma sposobami:

- przez podwyższenie temperatury np. do T_{topn} a następnie gwałtowne obniżenie temperatury do $T_{\text{pokojowej}}$; w tak uzyskanym stanie metastabilnym mamy dużą koncentrację defektów,
- poprzez deformację plastyczną (szczególnie dużą),
- przez napromieniowanie cząstkami o dużej energii (α , n, p, jony); cząstki takie wybijają jony z ich położeń; liczba atomów międzywęzłowych jest równa w tym przypadku liczbie wakansów.

4. Koncentracja luk – rozważania podstawowe

Utworzenie luki wymaga przemieszczenia atomu wewnątrz kryształu; może to być przemieszczenie do powierzchni kryształu, do granicy ziarna lub też do jakiejś dyslokacji.

Energia tworzenie luki (wakansji) E_v jest różnicą energii pomiędzy tymi dwiema sytuacjami (tzn. przed i po przemieszczeniu atomu).

Rozważmy energię swobodną kryształu. Ma ona tę ogólną własność, że w sytuacji równowagi układu, jej wartość dąży do minimum. Energię swobodną, F , definiuje się następująco:

$$F = E - TS \quad (22)$$

gdzie : E - energia całkowita, S – entropia, zaś T – temperatura.

Zmiana energii swobodnej przy stałej temperaturze:

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S \quad (23)$$

Wzrost energii całkowitej spowodowany powstaniem n luk wynosi nE_v , tak że :

$$\Delta F = nE_v - T\Delta S \quad (24)$$

Zauważmy, że jeśli powstaje pewna równowagowa ilość luk, to równocześnie musi wzrosnąć entropia, tak, aby całkowita energia swobodna nie wzrosła; oznacza to, że: $T\Delta S \geq nE_v$.

Istnieją dwa przyczynki do zmiany entropii:

S_v – entropia wibracyjna pochodząca od drgań cieplnych (wskutek obecności defektów przybywa nowych sposobów drgań, a także częstotliwości drgań stają się chaotyczne),

S_C – entropia konfiguracyjna, która zależy od liczby różnych sposobów ułożenia atomów w węzłach sieci kryształu (W):

$$S_C = k \ln W \quad (25)$$

Zauważmy, że dla kryształu doskonałego (brak defektów) mamy tylko jeden sposób ułożenia atomów (atomy są nierozróżnialne). Wtedy: $W = 1 \rightarrow S_C = 0$ (kryształ bez defektów).

Wykazuje się, że $S_C \gg S_v$, dlatego w dalszych rozważaniach przyjmujemy: $S = S_C$.

Załóżmy, że w sieci o N węzłach jest n luk (zatem $N-n$ węzłów jest obsadzonych atomami); możliwe są różne ułożenia atomów realizujących tę sytuację. Pojawia się pytanie: na ile sposobów można zatem rozłożyć n luk w N węzłach sieciowych ? Odpowiedź pochodzi z kombinatoryki i brzmi ona: jest to ilość kombinacji po n elementów z całkowitej ich liczby N . A zatem ilość sposobów rozłożenia n luk w N węzłach wynosi:

$$\frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (26)$$

Całkowity wzrost entropii (równy entropii konfiguracyjnej wprowadzenia n luk) wynosi zatem:

$$\Delta S = S_C = k \ln \left[\frac{N!}{(N-n)!n!} \right] \quad (27)$$

Powyższe wyrażenie możemy przekształcić, używając przybliżenia Stirlinga (prawdziwego dla dużych x): $\ln(x!) \cong x \ln x - x$. Otrzymujemy zatem:

$$\Delta S = k[N \ln N - N - (N - n) \ln(N - n) + (N - n) - n \ln(n) + n] \quad (28)$$

Wróćmy do energii swobodnej kryształu; wynosi ona:

$$F = F_0 + nE_v - T\Delta S \quad (29)$$

gdzie F_0 jest jej wartością początkową (przed wprowadzeniem luk do kryształu). A zatem:

$$F = F_0 + nE_v - kT[N \ln N - (N - n) \ln(N - n) - n \ln(n)] \quad (30)$$

Równowagową koncentrację luk znajdziemy szukając minimum energii swobodnej:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T} = 0 \quad (31)$$

Wyliczamy pochodną po n :

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0 = E_v - kT \left[\ln(N - n) + \frac{(N - n)}{(N - n)} - \ln(n) - \frac{n}{n} \right] \quad (32)$$

co daje:

$$0 = E_v - kT \left[\ln \left(\frac{N - n}{n} \right) \right] \quad (33)$$

Ponieważ $N \gg n$, więc:

$$0 = E_v - kT \left[\ln \left(\frac{N}{n} \right) \right] \quad (34)$$

Biorąc pod uwagę, że koncentracja luk C_v :

$$C_v = \frac{n}{N} \quad (35)$$

znajdujemy:

$$\ln C_v = -\frac{E_v}{kT} \quad (36)$$

oraz:

$$C_v = e^{\left(-\frac{E_v}{kT} \right)} \quad (37)$$

co daje ostatecznie:

$$n_v = Ne^{\left(-\frac{E_v}{kT} \right)} \quad (38)$$

W ten sposób uzasadniliśmy ściśle Równ. 19 z początku tego rozdziału.

To równanie jest prawdziwe dla wszystkich rodzajów defektów (nie tylko luk), jedyne różnice dotyczą wartości E_v . Doświadczalnie stwierdzono, że dla luk: $E_v \leq 1\text{eV}$, i jest wyraźnie niższa niż dla innych defektów. Koncentracja luk przewyższa zatem znacznie koncentrację innych defektów w warunkach równowagi.

5. Dyfuzja

Obecność luk umożliwia i ułatwia dyfuzję. Aby mogła ona zachodzić, obcy atom musi się przemieszczać pomiędzy atomami kryształu macierzystego. Bardzo w tym pomagają wolne miejsca sieciowe, czyli luki. Do wykonania skoku (przez obcy atom) do najbliższej luki potrzebna jest energia migracji (E_m). Biorąc pod uwagę statystykę Maxwella-Boltzmann, prawdopodobieństwo wykonania skoku wynosi:

$$p = A e^{\left(\frac{E_m}{kT}\right)} \quad (39)$$

zaś prawdopodobieństwo napotkania luki wynosi C_v :

$$C_v = e^{\left(\frac{E_v}{kT}\right)} \quad \text{Równ. (37)}$$

Prędkość dyfuzji R jest proporcjonalna do obu powyższych prawdopodobieństw ($R \propto p C_v$), zatem:

$$R = A' e^{\left(\frac{-(E_m + E_v)}{kT}\right)} = A' e^{\left(\frac{Q}{kT}\right)} \quad (40)$$

gdzie Q jest energią aktywacji dyfuzji:

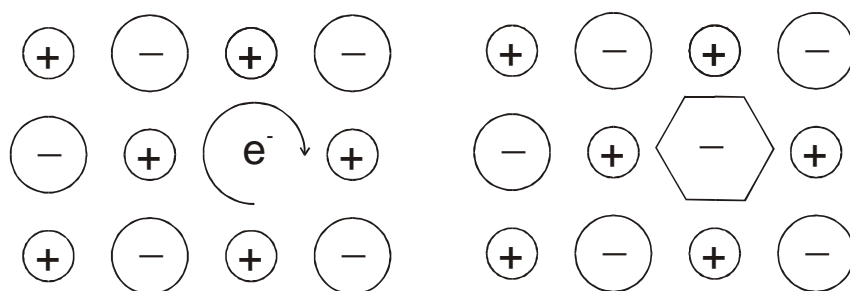
$$Q = E_m + E_v \quad (41)$$

Podobnemu mechanizmowi podlega ruch atomów międzywęzłowych. Najłatwiej dyfundują małe atomy, np: H, C, N, O; ich energia Q jest zazwyczaj połową energii aktywacji potrzebnej do migracji poprzez pozycje węzłowe (czyli przez luki). Atom międzywęzłowy przemieszcza się łatwo, gdyż ma pełno pustych pozycji międzywęzłowych. Natomiast atom dyfundujący poprzez pozycje węzłowe musi czekać aż w jego pobliżu wytworzy się jakaś luka.

Jak widać dyfuzja jest bezpośrednio związana z drganiami i defektami sieci!

6. Centra barwne

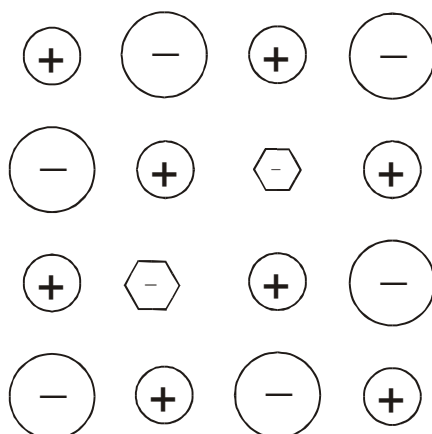
Interesującym przykładem defektów punktowych są centra barwne. Spektakularny efekt centrów barwnych obserwujemy w kryształach halogenków alkalicznych (NaCl, KCl, RbCl, LiCl, CsCl). Czyste kryształy tych substancji są przezroczyste w całym widzialnym obszarze widma. Natomiast zabarwiają się one poprzez napromieniowanie (np.: promieniami rentgenowskimi, strumieniem neutronów czy elektronów). Powstają wówczas np.: centra barwne typu F. Centrum F jest to luka po jonie ujemnym i związany z nią elektron. Układ taki posiada swoje charakterystyczne poziomy energetyczne. Są one takie, że część światła widzialnego jest absorbowana i dlatego kryształ się zabarwia.



Rys 11. Centrum barwne F powstaje wskutek wybicia z sieci kryształu jonu ujemnego; z tak powstałą luką związany jest wtedy elektron.

Po prawej stronie pokazano symboliczny sposób prezentacji Centrum F.

Układ dwóch przylegających do siebie Centrów F – tworzy Centrum M, zaś trzy przylegające do siebie Centra F – tworzą Centrum R.



Rys 12. Centrum M – składa się z dwóch przylegających do siebie centrów F

Istnieje jeszcze kilka innych rodzajów centrów tego typu.