

Nauka o Materiałach

Wykład II

Monokryształy

Jerzy Lis



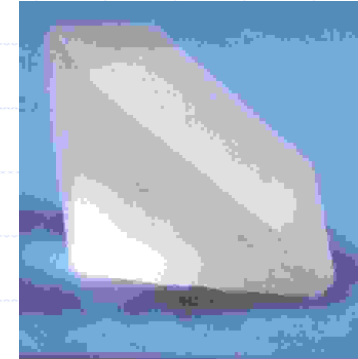
Nauka o Materiałach

Treść wykładu:

1. Wstęp – stan krystaliczny
2. Budowa kryształów - krystalografia
3. Budowa kryształów rzeczywistych – defekty



Nauka o Materiałach

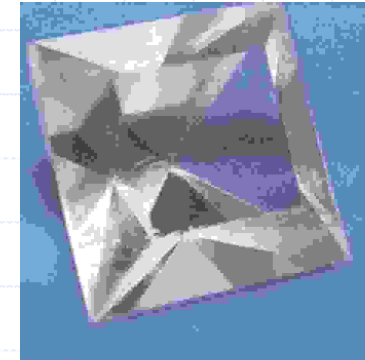


WPROWADZENIE

- **Stan krystaliczny jest podstawową formą występowania ciał stałych w przyrodzie. Cechą wyróżniającą kryształy jest ich uporządkowana budowa o periodycznym powtarzaniu się w przestrzeni elementów fizycznych takich jak atomy, jony czy cząsteczki.**
- **Jako materiały KRYSZTAŁY mogą występować w formie: pojedynczych dużych kryształów, drobnych kryształów w formach zdyspergowanych, włókien, warstw lub związanej z innymi kryształami w polikryształ**

Nauka o Materiałach

WPROWADZENIE



Budową kryształów i prawami rządzącymi tą budową, zjawiskami i przemianami zajmuje się KRYSTALOGRAFIA.

•W NAUCE O MATERIAŁACH interesują nas przede wszystkim te parametry kryształów które niezbędne są do opisu budowy materiału łączące się bezpośrednio z właściwościami materiałów i metodami ich otrzymywania.

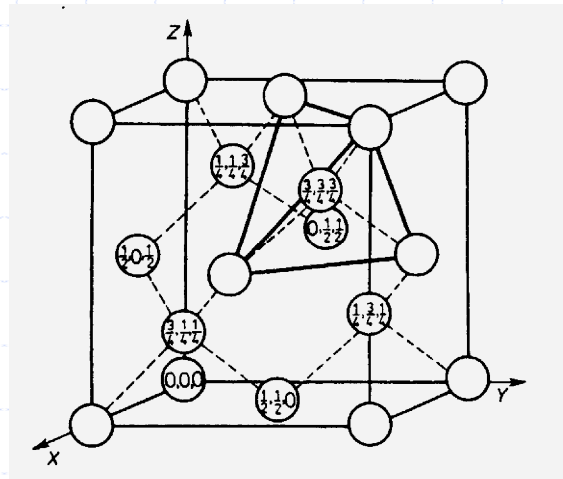
Celem wykładu jest przybliżenie i uporządkowanie wiadomości o budowie kryształów, ich właściwościach i podstawach ich otrzymywania oraz scharakteryzować te materiały, które wytwarza się i wykorzystuje w formie dużych monokryształów.

Nauka o Materiałach

BUDOWA KRYSZTAŁÓW

Do opisu budowy kryształu należy podać:

- związek chemiczny (pierwiastek, wzór cząsteczkowy)
- układ krystalograficzny, typ sieci i grupy przestrzennej
- typ struktury i położenia atomów (jonów)
- parametry komórki elementarnej



Struktura diamentu

Nauka o Materiałach

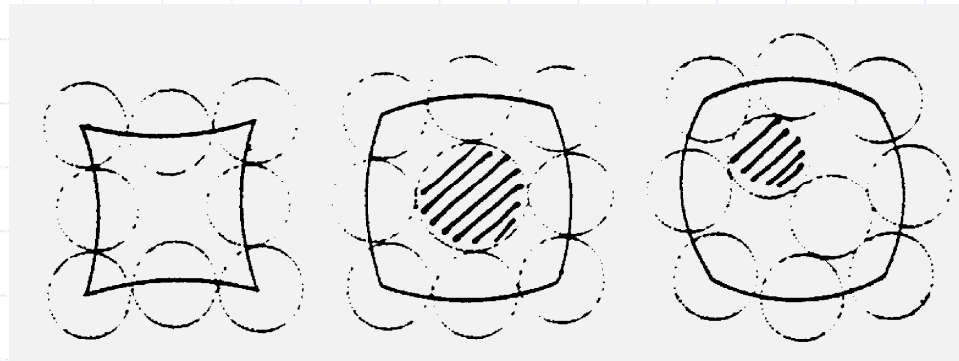
BUDOWA KRYSZTAŁÓW RZECZYWISTYCH

- **W rzeczywistości kryształy mają skończone wymiary i wady budowy (defekty)**
- **Powstawanie defektów może być uwarunkowane termodynamicznie (równowaga termodynamiczna) lub wynikać z warunków powstawania kryształów.**
- * **Defekty w sposób decydujący mogą wpływać na właściwości materiałów.**
- * **Defekty dzielimy (umownie) na :**
 - **punktowe**
 - **liniowe**
 - **płaskie**

Nauka o Materiałach

Defekty punktowe

Są to zaburzenia sieci krystalicznej o zasięgu wymiarów atomów (jonów).



Typy defektów na przykładzie struktury MX.

a) wakancja (wakans) - brak atomu (jonu) w węźle sieci

VX, VM

b) atom (jon) w niewłaściwym położeniu

MX, XM

c) atomy (jony) w położeniach międzywęzłowych

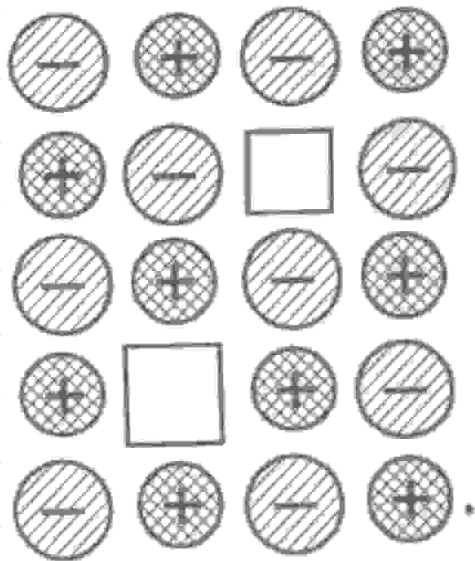
Mi, Xi

d) defekty ładunków (elektrony e- i dziury h.)

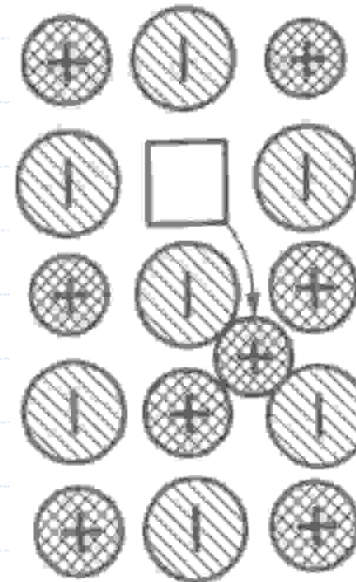
Nauka o Materiałach

W kryształach jonowych konieczne jest zachowanie obojętności ładunku stąd zespoły defektów.

Przykłady:



Defekt Schottkie'go



Defekt Frenkla

Nauka o Materiałach

Obecność wakancji w kryształach jest uzasadniona termodynamicznie a ich stężenie jest zależne od temperatury.

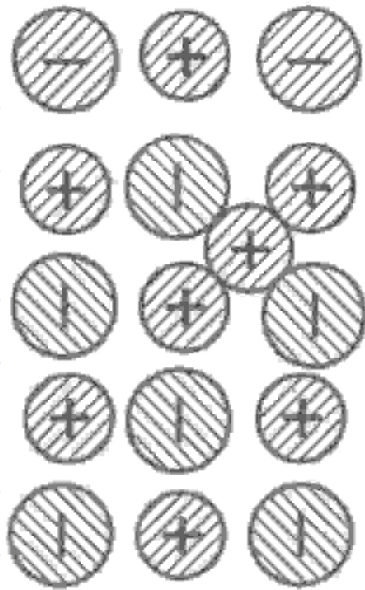
$$[V] \sim \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)$$

dla Cu: 400oC [V] = 10⁻¹⁴, 900oC [V]= 10⁻⁴

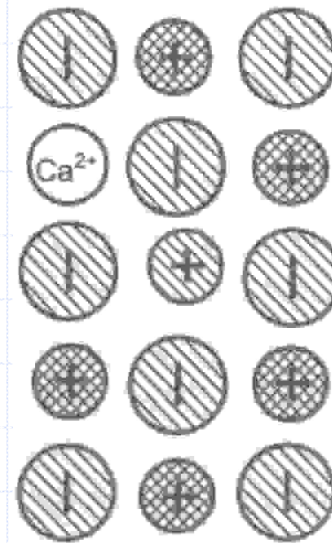
Z występowaniem defektów punktowych wiążą się następujące specyficzne formy materiałów:

- * roztwory stałe (substytucyjne i międzywęzłowe)**
- * związki niestechiometryczne (np. Fe_{1-x}S)**

Nauka o Materiałach



Roztwór międzywęzłowy



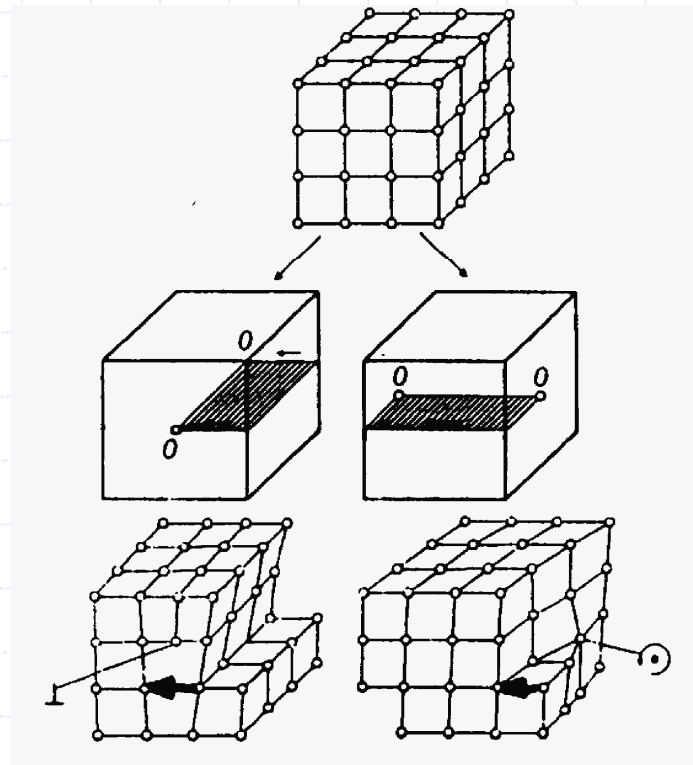
Roztwór substytucyjny

Nauka o Materiałach

Defekty liniowe

Zaburzenia jednowymiarowe wzdłuż linii w kryształach

- * dyslokacje krawędziowe
- * dyslokacje śrubowe



Dyslokacje w strukturach o dużej ruchliwości defektów (np. metale) mogą oddziaływać na siebie, dzielić się, poruszać, wspinać wpływając na właściwości materiałów (np. plastyczność metali).

Do opisu defektów liniowych w kryształach służy wektor Burgersa \vec{b}

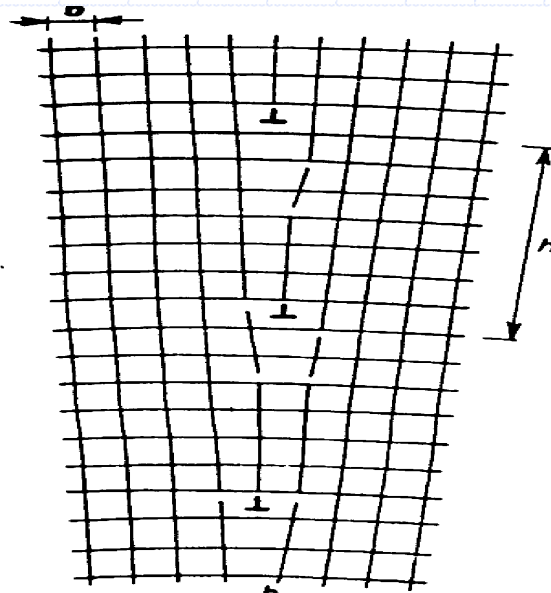
Nauka o Materiałach

Defekty płaskie

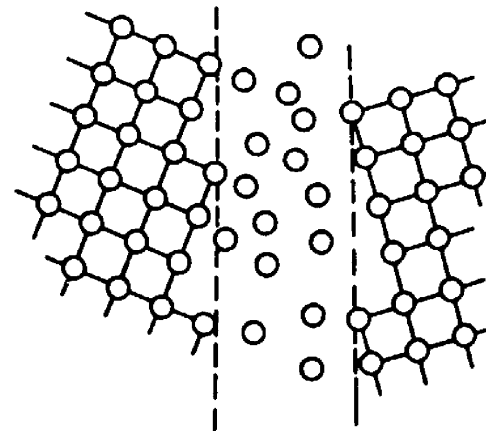
granice kryształów – niskokątowe (wąskokątowe) i szerokokątowe, bliźniacze

błędy ułożenia

Defektami płaskimi są także zewnętrzne **powierzchnie kryształu**



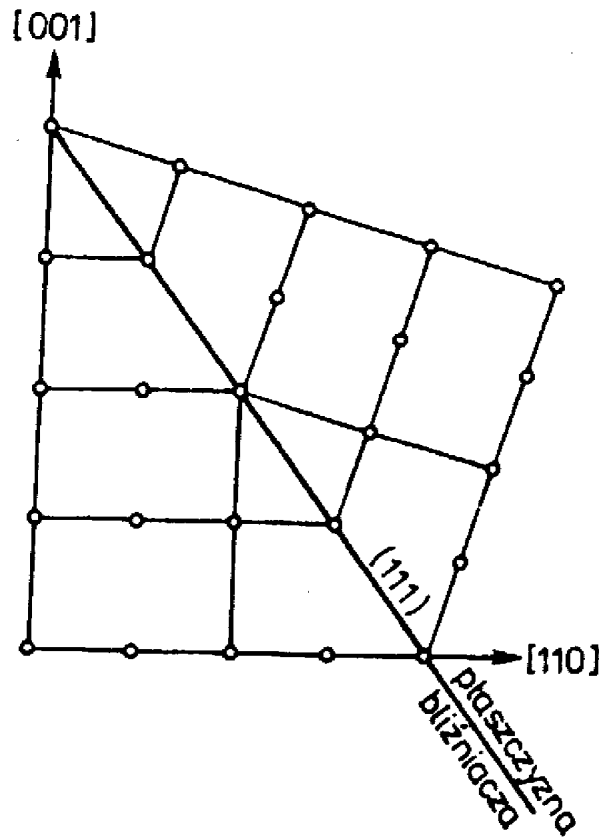
Wysokątowa



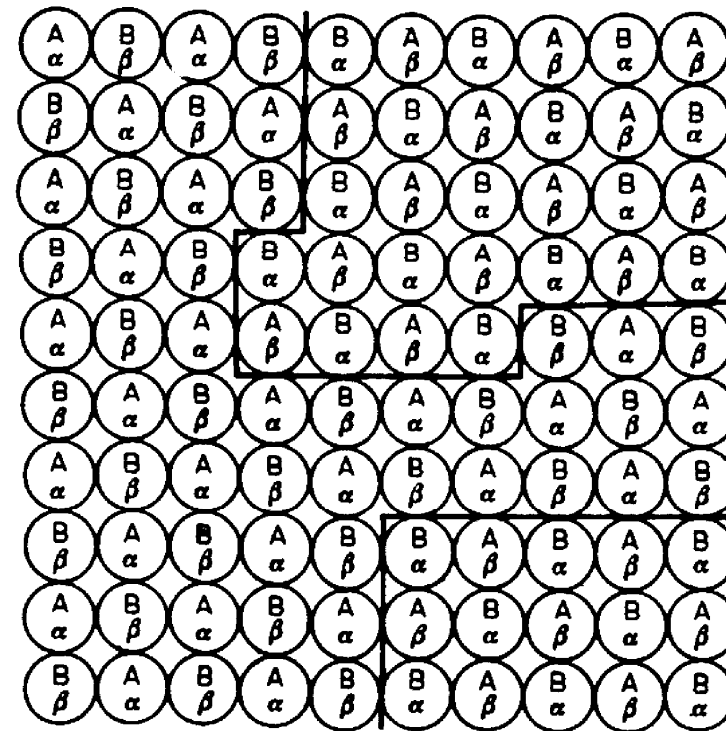
szerokokątowa

Nauka o Materiałach

Defekty płaskie



Granica bliźniacza

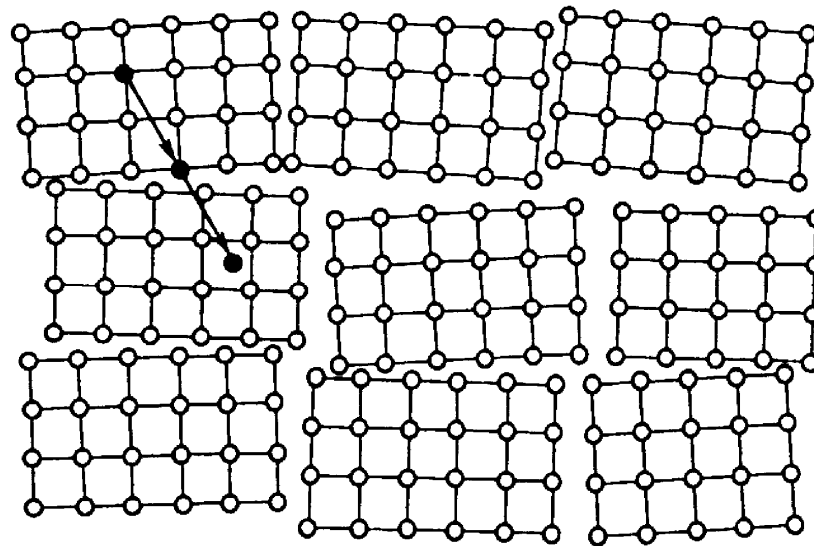


błędy ułożenia

Nauka o Materiałach

Zespoły przestrzenne defektów

- * defekty punktowe mogą tworzyć zespoły - klastery zmieniając lokalnie budowę kryształu - domeny i wtrącenia
- * * defekty płaskie zmieniają budowę idealnego kryształu w budowę mozaikową

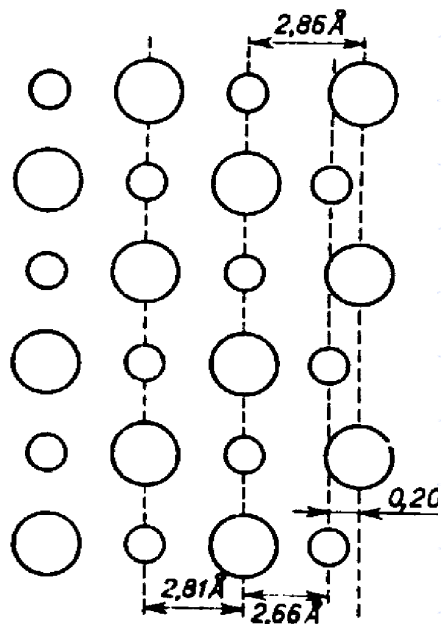


Nauka o Materiałach

Energia powierzchniowa kryształów i energia granic międzyziarnowych

Atomy (jony) znajdujące się na granicy kryształ-próżnia (gaz) charakteryzują się nadmiarową energią w porównaniu z wnętrzem kryształu.

Nadmiar energii wynika z naruszenia symetrii sił wzajemnego oddziaływania atomów na powierzchniach.



Retrakcja kationów

Nauka o Materiałach

Jeżeli oznaczymy:

n_{ik} i n_{ip} - liczbę sąsiadów jonów we wnętrzu i na powierzchni kryształu

i

u_{ik} i u_{ip} - energię wzajemnego oddziaływania jonu z sąsiadem

to

$$n_{ik} u_{ik} > n_{ip} u_{ip}$$

Atomy na powierzchni posiadają nadmiar energii. Energia ta nosi nazwę energii (entalpii) powierzchniowej

$$E_s = \int_s \sigma_s dS$$

σ - energia powierzchniowa dla danego kierunku krystalograficznego

$$\sigma \mathbf{S} = \gamma + \mathbf{S} d\gamma/d\mathbf{S} \quad \gamma - \text{napięcie powierzchniowe}$$

Jeżeli $d\gamma/d\mathbf{S} = 0$ to energia powierzchniowa równa się napięciu powierzchniowemu

Nauka o Materiałach

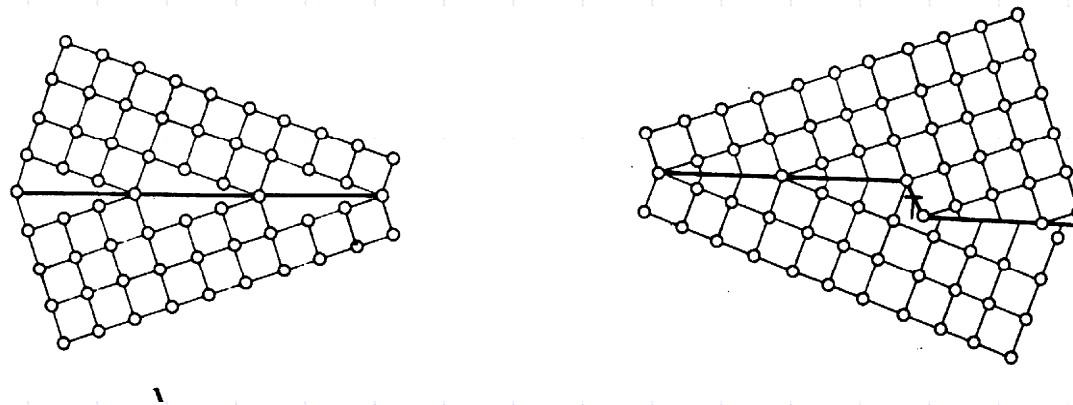
Przykłady wartości energii powierzchniowej kryształów

Faza	Plaszczyzna krystalograficzna	Nadmiarowa entalpia swobodna (energia powierzchniowa) [Jm^{-2}]
$\alpha \text{ Al}_2\text{O}_3$	(112 $\bar{0}$)	0,90
$\alpha \text{ Al}_2\text{O}_3$	(0001)	1,00
MgO	(100)	1,15-1,20
t ZrO ₂		0,77
C (diament)	(100)	9,2-9,8
C(diament)	(110)	6,5
C(diament)	(111)	5,3-5,6
$\beta \text{ SiC}$	(100)	5,3
TiC	(100)	3,86
TiC	(111)	2,28
TiN	(100)	3,26
TiN	(111)	2,26
$\beta \text{ Ti}$	(110)	1,25

Nauka o Materiałach

ENERGIA GRANIC MIĘDZYZIARNOWYCH

Podobnie - **zaburzenia budowy granic międzyziarnowych powodują, że atomy tworzące granice posiadają nadmiarową energię w porównaniu z atomami we wnętrzu kryształu. Wartość tej energii jest porównywalna z wielkością energii powierzchniowej.**



Wielkość energii granic mogą obniżać m.in. zjawiska:

- koencydencji węzłów sieci (wspólne węzły dla sąsiednich ziarn)
- struktury „daszkowe”
- gromadzenie się na granicy zanieczyszczeń

Dziękuję
do zobaczenia za
tydzień